

3 3433 06907030 2









I n h a l t

des sechs und sechzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes und zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes und sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

I.

Ueber die Fette.

Von

W. Heintz.

Der Aufforderung der Redaction dieser Zeitschrift, die Resultate meiner Untersuchungen über die Fette in einen Aufsatz zusammenzufassen, um leichteren Ueberblick über dieselben zu gewähren, folge ich um so lieber, als mir wohl bewusst ist, wie sich im Verlaufe der Arbeit meine Ansichten über diese Körper geändert haben, und wie schwer es ist, aus den die weitläufig entwickelten Belege für meine Schlussfolgerungen enthaltenden Abhandlungen die Resultate herauszufinden, welche sich am Ende meiner Untersuchungen als die richtigen herausgestellt haben.

Die Untersuchungen von Chevreul*) über die thierischen Fette hatten ergeben, dass diese Stoffe aus den zusammengesetzten Aetherarten ähnlichen Verbindungen bestehen, die sich durch kaustische Alkalien in Verbindungen derselben mit fetten Säuren und einen indifferenten Körper zerlegen lassen, der entweder in Wasser löslich ist (Glycerin), oder sich darin nicht löst (Aethal). Die fetten Säuren, deren Alkaliverbindungen dabei entstehen, sollten nach Chevreul gemeiniglich Stearinsäure, Margarinsäure und Oelsäure sein, zu denen nur in Ausnahme-

*) Chevreul, *recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale. Paris 1823.*

fällen noch andere hinzukommen sollten, wie namentlich in der Butter Buttersäure, Capronsäure und Caprinsäure, zu denen durch Lerch*) noch Caprylsäure hinzugekommen ist, in dem Thran von *Delphinus globiceps* Phocensäure, in dem Bockstalg Hircinsäure.

Die auf Chevreul's Arbeiten folgenden Untersuchungen der Schüler Liebig's, namentlich Redtenbacher's, Bromeis', Varrentrapp's etc. stützen sich vollkommen auf diese Angaben von Chevreul, und haben eigentlich neben dem Zweck, die Zersetzungsweise der Fette und fetten Säuren zu ermitteln, nur den, die Zusammensetzung der verschiedenen fetten Säuren und den Zusammenhang in ihrer Constitution auszumitteln. Aus diesen Arbeiten schien hervorzugehen, dass die Stearinsäure, die um 70° C. schmilzt, als eine niedere Oxydationsstufe der Margarinsäure, deren Schmelzpunkt bei 60° C. liegen sollte, zu betrachten sei. Jene sollte bestehen aus $C_{68}H_{66}O_5 + 2HO$, diese aus $C_{34}H_{33}O_3 + HO$. Und diese Ansicht wurde durch Versuche bestätigt, welche den Uebergang jener Säure unter der Einwirkung oxydirender Mittel in diese darzuthun schienen.

Nach diesen Arbeiten wurden dann später viele Fette, auch pflanzliche, untersucht, und da man stets die nach der Verseifung erhaltenen fetten Säuren, wenn sie aus alkoholischer Lösung so lange umkrystallisirt waren, bis ihr Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte, für chemisch reine Substanzen hielt, so glaubte man sich berechtigt, ihnen in dem Falle, wenn sie andere Eigenschaften, namentlich einen auch nur unbedeutend von denen der bekannten Säuren abweichenden Schmelzpunkt besassen, einen neuen Namen zu geben. So sind denn eine grosse Zahl Namen in die chemische Wissenschaft aufgenommen worden, durch welche besondere eigenthümliche fette Säuren bezeichnet wurden. So ist namentlich von Smith**) die von Chevreul für Margarinsäure gehaltene fette Säure des Wallraths für eine

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 212.
**) Ebend. Bd. XLII, S. 241.

eigene Säure, für Aethalsäure erklärt worden, die später den Namen Cetinsäure erhalten hat.

Durch meine Untersuchungen über die fetten Säuren wird die Existenz aller dieser Substanzen als chemisch reine Körper in Frage gestellt. Die einzige Beobachtung genügt dazu, dass es Mischungen verschiedener Säuren giebt, die aus ihren Lösungen in Alkohol sich mit denselben Eigenschaften, namentlich demselben Schmelzpunkt wieder ausscheiden, den die Mischung besitzt, bevor sie in Alkohol gelöst wurde. Man hatte bis dahin für die Reinheit einer fetten Säure nur das eine Merkzeichen, dass durch Umkrystallisiren ihr Schmelzpunkt nicht mehr erhöht werden konnte.

Ich habe deshalb nach einem Mittel gesucht, die Gemischtheit oder Reinheit einer Säure mit Sicherheit auszumitteln, und es in der Methode der partiellen Fällung gefunden. Um mit Hülfe derselben die Reinheit einer fetten Säure auszumitteln, verfährt man wie folgt.

Die zu untersuchende Substanz, wovon mindestens 1 Grm. angewendet werden muss, wird, nachdem ihr Schmelzpunkt ermittelt ist, in so viel heissem Alkohol gelöst, dass selbst beim Erkalten bis zur Zimmertemperatur keine Abscheidung der fetten Säure eintreten kann, und nun noch heiss mit einer zur vollständigen Fällung der Säure unzureichenden Menge essigsaurer Magnesia in Alkohol, oder essigsaurer Baryterde in möglichst wenig Wasser aufgelöst, versetzt.

In dem Falle, dass die zu untersuchende Säure einen hohen Schmelzpunkt (über 53° C.) besitzt, wählt man besser das Magnesiasalz, anderenfalls das Barytsalz als Fällungsmittel. Von diesem nimmt man etwa $^2/_7$ des Gewichts der zur Untersuchung genommenen Säure, von jenem dagegen nur etwa den vierten bis fünften Theil desselben.

Nachdem die Mischung erkaltet ist und sich das Baryt- oder Magnesiasalz abgeschieden hat, filtrirt man, mischt den Niederschlag mit Alkohol, presst ihn aus und bringt ihn in eine Mischung von viel Wasser und etwas Salzsäure. *Durch Kochen* wird das Salz zersetzt. Man muss

so lange kochen, bis die auf der heissen sauren Flüssigkeit schwimmende ölartige Substanz vollkommen klar ist. Durch Umrühren kann die Zersetzung des Salzes und die Abscheidung der fetten Säure wesentlich beschleunigt werden. Die so gewonnene Säure wird endlich auf ihren Schmelzpunkt untersucht.

Aus der von dem Salze abgeschiedenen Flüssigkeit muss nun ebenfalls die darin noch enthaltene Säure abgeschieden werden, was jedoch nicht unmittelbar durch Zusatz einer starken Säure geschehen darf, weil sich sonst leicht etwas des Aethers der fetten Säure bilden könnte, der den Schmelzpunkt derselben wesentlich erniedrigen würde. Ja es kann diese Flüssigkeit schon eine Spur des Aethers enthalten; denn ich habe mehrfach beobachtet, dass in einer Flüssigkeit, welche neben fetter Säure und Alkohol noch eine andere stärkere Säure enthielt, beim allmählichen Verdunsten an der Luft sich zwei übereinanderstehende flüssige Schichten bildeten, von denen die obere wesentlich der Aether der fetten Säure war. Wollte man daher die alkoholische, Essigsäure enthaltende Lösung der fetten Säure mit Wasser verdünnen, dann den Alkohol durch Kochen entfernen und nun durch mehr Säurezusatz die fette Säure vollständig von der Basis, die noch in dieser Flüssigkeit enthalten ist, abscheiden, so würde die so erhaltene Säure einen zu niedrigen Schmelzpunkt besitzen. Man muss daher den etwa schon gebildeten Aether wieder zersetzen, ehe man die fette Säure abscheidet. Zu dem Ende neutralisirt man die alkoholische Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, fügt etwas kaustisches Natron oder Kali hinzu und kocht nun ohne Wasserzusatz einige Zeit. Dann setzt man allmählich Wasser hinzu und kocht so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Alkohol riecht. Nun endlich zersetzt man die Lösung durch Kochen mit verdünnter Salzsäure und prüft den Schmelzpunkt der als vollkommen klare Flüssigkeit abgesonderten Säure.

Findet man den Schmelzpunkt beider Säureportionen unter sich gleich und auch mit dem übereinstimmend, den *die Säure vor* der partiellen Fällung besass, so kann man

von der Reinheit derselben überzeugt sein. Im andern Falle ist ihre Unreinheit erwiesen.

Dieselbe Methode der Scheidung in etwas anderer Form habe ich zur Untersuchung von Säuregemischen auf die darin enthaltenen verschiedenen Säuren benutzt. In dem Vorhergehenden ist schon erwähnt, dass das Umkrystallisiren aus Alkohol nicht genügt, um eine chemisch reine Substanz aus einem Gemisch fetter Säuren auszusondern. Wenigstens gelingt es nicht in allen Fällen, mit Hülfe dieser Methode eine reine fette Säure zu gewinnen. Jedenfalls kann aber mit Hülfe dieser Methode immer nur eine der in dem Gemisch enthaltenen rein abgesondert werden, wogegen die übrigen der Beobachtung entgehen. Diesem Uebelstande abzuhelfen, dient folgende freilich sehr umständliche Methode, die jedoch deshalb nicht verworfen werden darf, da sie bis jetzt die einzige ist, die den genannten Zweck einigermassen erreicht.

Das zu untersuchende Fett wird zunächst verseift, die Seife durch Kochen mit Salzsäure zerlegt, die erhaltene fette Säure, mit wenig heissem Alkohol gemischt, und die Mischung nach dem Erkalten kräftig ausgepresst, eine Operation, die mit dem Pressrückstande mehrmals wiederholt wird. Ist der flüssige Theil der fetten Säure, die Oelsäure, durch diese Operation vollkommen abgeschieden, so werden die abgepressten Flüssigkeiten vermischt und mit essigsaurem Bleioxyd unter Zusatz von etwas Ammoniak gefällt, das Bleisalz mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit Aether in dem von Mohr angegebenen Aetherextractionsapparate*) vollständig von allem ölsauren Bleioxyd befreit. Das nun ungelöst Gebliebene wird nach Verdunstung des Aethers in Wasser vertheilt und mit sehr verdünnter Salzsäure so lange und so oft gekocht, bis die über der kochenden wässrigen Flüssigkeit schwimmende ölige vollkommen klar erscheint. Dann wird sie nach dem Erkalten dem abgepressten festen Theil der fetten Säure beigefügt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und

*) Mohr, Lehrb. d. pharmaceutischen Technik. 2. Aufl. S. 127.

Auspressen so lange gereinigt, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr ändert. Zur Prüfung der Reinheit der abgeschiedenen Säure dient nun die beschriebene Methode der partiellen Fällung. Hat sich die Reinheit derselben ergeben, so hat man nur noch die alkoholischen Lösungen zu untersuchen. Anderenfalls fährt man mit dem Umkrystallisiren aus verhältnissmässig sehr viel Alkohol fort, wodurch es oft noch gelingt, eine der Prüfung auf Reinheit genügende Säure freilich in verhältnissmässig kleiner Menge abzuscheiden.

Alle bei diesem Umkrystallisiren erhaltenen alkoholischen Flüssigkeiten werden nun vereinigt, und heiss mit einer Lösung des dreissigsten bis vierzigsten Theils des Gewichts der in der Alkohollösung enthaltenen fetten Säure an essigsaurer Magnesia in Alkohol vermischt, der nach vollständigem Erkalten erzeugte Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt, mit wenig Alkohol gewaschen, ausgepresst und durch Kochen mit Salzsäure enthaltendem Wasser zersetzt. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird, nachdem die freie Essigsäure durch etwas Salmiakgeist abgestumpft ist, successiv mit eben so viel wiegenden Portionen dieses Salzes ganz auf dieselbe Weise vermischt, der Niederschlag eben so abgesondert und die so abgeschiedenen einzelnen Säureportionen der Reihenfolge nach bezeichnet. Sobald essigsaure Magnesia keinen Niederschlag mehr giebt, versucht man, ob man durch mehrfachen Zusatz des zwanzigsten Theils des Gewichts der anfangs in Alkohol gelöst gewesenen fetten Säure an essigsaurer Baryterde, die man in möglichst wenig Wasser gelöst hat, noch einen oder mehre Niederschläge erhält, aus denen die Säure ebenfalls wie aus den Magnesiaverbindungen abgeschieden werden kann. Endlich, wenn auch durch essigsaure Baryterde kein Niederschlag mehr entsteht, kann man den Alkohol abdestilliren, die aus dem wässrigen Rückstand durch Salzsäure abgeschiedene Säure mit einer alkoholischen Kalilösung kochen (um den etwa gebildeten Aether zu zersetzen) und die Kaliseife nach Zusatz von Wasser und Verdunstung des Alkohols durch Kochen mit Salzsäure zersetzen.

Alle diese einzelnen Säureportionen, deren man acht bis eilf erhalten wird, müssen nun aus der alkoholischen Lösung so lange umkrystallisirt werden, bis ihr Schmelzpunkt dadurch nicht mehr erhöht wird. Zuweilen wird man hiebei, namentlich anfänglich, eine Erniedrigung des Schmelzpunkts beobachten. In diesem Falle kann man ziemlich sicher sein, durch Umkrystallisiren nicht zu einer reinen Substanz zu gelangen, weil derselbe nur dann eintreten kann, wenn eine kleinere Menge einer schwerer in Alkohol löslichen fetten Säure mit einer wesentlich grössern einer leichter darin löslichen gemischt ist. Mehre dieser Portionen werden aber beim Umkrystallisiren sofort ihren Schmelzpunkt bedeutend erhöhen, und diese werden dann endlich auch meistens zu reinen Substanzen führen, die sowohl durch Umkrystallisiren, als durch die oben beschriebene Methode der partiellen Fällung nicht mehr ferner in Säureportionen von verschiedenem Schmelzpunkt zerlegt werden können.

Wenn dies indessen nicht der Fall sein sollte, so erhält man bei dieser Untersuchung doch nebenher Anhaltpunkte, welche die Zusammensetzung der untersuchten fetten Säure, wenn nicht feststellen, doch andeuten. Diese basiren sich auf das eigenthümliche Verhalten der Gemische fetter Säuren, namentlich in Bezug auf ihren Schmelzpunkt.

Schon Gottlieb hatte beobachtet, dass, wenn man die sogenannte Margarinsäure, deren Schmelzpunkt bei 60° C. liegen sollte, mit etwas Stearinsäure (Schmelzpunkt um 70° C.) mischt, der Schmelzpunkt der Mischung sich weit unter 60° C. erniedrigt, und bei allmählichem Zusatz von Stearinsäure endlich auf ein Minimum kommt, von dem aus er allmählich wieder steigt. Dabei beobachtete er, dass die Art der Erstarrung der geschmolzenen Mischungen wesentlich von der der reinen Säure abweicht.

Diese Beobachtung von Gottlieb ist von mir bedeutend ausgedehnt worden. Zunächst wies ich nach, dass die Säure, welche man bisher Margarinsäure genannt hatte, deren Schmelzpunkt bei 60° C. liegen und die die Eigenschaft besitzen sollte, beim Erstarren auf der Oberfläche Nadelform anzunehmen, selbst ein solches Gemisch von

zwei Säuren sei, deren Schmelzpunkt höher liegt, als der der Mischung, nämlich von Stearinsäure (Schmelzpunkt 69,2° C.) und Palmitinsäure (Schmelzpunkt 62° C.). Dies wies ich dadurch nach, dass ich zeigte, theils dass ein Gemisch von etwa 9 Theilen Palmitinsäure mit 1 Theile Stearinsäure alle Eigenschaften der vermeintlichen Margarinsäure, namentlich ihren Schmelzpunkt und ihre Art zu erstarren annimmt, theils, dass es mir gelang, aus Margarinsäure, die mir zu dem Zwecke von meinem Freunde Bromeis übergeben wurde und die er selbst bei Gelegenheit seiner Untersuchung der Butter gewonnen, reine Stearinsäure und Palmitinsäure abzuscheiden.

Die für Margarinsäure erklärte Mischung von Stearinsäure und Palmitinsäure besitzt viel grössere Krystallisationsfähigkeit, als jede der reinen Säuren für sich. Während diese unregelmässige Erhöhungen beim Erstarren bilden, auf denen bei reflectirtem Licht nur kleine Licht punkte über die ganze Oberfläche zerstreut wahrgenommen werden können (eine Form des Erstarrens, die ich mit schuppig krystallinisch zu bezeichnen pflege), bildet jene Mischung auf der Oberfläche beim Erstarren lange Nadeln, die oft die Länge mehrer Linien erreichen.

Die grössere Krystallisationsfähigkeit dieses Gemischs schreibe ich dem Umstande zu, dass dasselbe als ein Gemisch des bei der niedrigsten Temperatur schmelzenden Gemisches mit Palmitinsäure betrachtet werden könne, und dass diese bei 60° C. aus jenem, das noch bei 54° C. flüssig bleibt, wie aus einem Lösungsmittel regelmässiger anzuschiessen Gelegenheit findet, als in dem Falle, wenn die ganze Masse der fetten Säure, sei sie eine reine Substanz oder ein Gemisch, bei derselben Temperatur fest wird. In der That sieht man, dass die nadelförmigen Krystalle zuerst anschiessen, und später erst die dazwischen liegende weniger krystallinisch erscheinende Masse fest wird. —

Dies musste zu der Vermuthung führen, dass, wenn umgekehrt die Stearinsäure in dem Gemisch bis zu einem *gewissen Grade* vorwaltet, ebenfalls eine vollkommenere

Krystallisation erfolgen müsse. Bei der Untersuchung des Menschenfetts hatte ich eine auf ihrer Oberfläche in breiten, blättrigen Krystallen erstarrende Säure beobachtet, die ich für eine reine Säure hielt, und Anthropinsäure nannte. Diese bei etwas über 56° C. schmelzende Säure ist nichts anderes, als eben die Mischung des niedrigst schmelzenden Gemischs von Palmitinsäure und Stearinsäure mit etwas überschüssiger Stearinsäure, aus welcher diese beim Erkalten herauskrystallisirt, bevor jenes Gemisch, das als Lösungsmittel dient, fest wird. Man kann sich hiervon überzeugen, wenn man 4 Theile reiner Stearinsäure mit 5 Theilen reiner Palmitinsäure vermischt. Die dabei entstehende Mischung wird etwa bei 56,5° C. schmelzen und beim Erkalten auf der Oberfläche deutliche Blätter bilden.

Wenn man daher Stearinsäure allmählich mit immer grössern Antheilen Palmitinsäure vermischt, so nimmt ihr Schmelzpunkt allmählig immer mehr ab und sinkt selbst weit unter den der Palmitinsäure. Jn demselben Maasse wird die Säure anfangs immer unkrystallinischer, bis sie bei einem Schmelzpunkt von 56—57° C. schön blättrig krystallinisch erstarrt. Bei fernerem Zusatz von Palmitinsäure sinkt der Schmelzpunkt weiter, indem die Mischung wieder unkrystallinisch wird, bis er endlich auf etwa 55° C. gesunken ist. Von nun an steigt der Schmelzpunkt bei fernerem Zusatz von Palmitinsäure wieder, ohne dass anfänglich die Krystallisationsfähigkeit der Mischung grösser würde. Erst wenn der Schmelzpunkt dadurch gegen 58° C. gestiegen ist, beginnt die nadelförmige Absonderung der Palmitinsäure, die bei einem Schmelzpunkt von 60° C. ihre höchste Vollkommenheit erreicht hat, worauf sie bei noch fernerem Zusatz von Palmitinsäure wieder schwächer wird, und so allmählich in die Erstarrungsform der reinen Palmitinsäure übergeht.

Man kann den Einfluss der Zusammensetzung der Mischungen der Stearinsäure und Palmitinsäure durch eine Curve ausdrücken. Verlegt man den Anfangspunkt derselben von der leichter schmelzenden Palmitinsäure ausgehend *in die Abscisse,* so sinkt die Curve, wenn man auf

die Ordinate die Schmelzpunkte aufträgt, zuerst unter die Abscisse herab, wendet sich dann wieder nach oben, schneidet die Abscisse und steigt allmählich über dieselbe hinaus. Auf beiden Seiten des tiefsten Punktes der Curve finden sich Mischungen, welche beim Erstarren schön krystallisiren.

Dieses Gesetz, welches ich zuerst für die Mischungen der Stearinsäure und Palmitinsäure festgestellt habe, gilt eben so gut für Mischungen von Palmitinsäure und Myristinsäure, und für Mischungen von Myristinsäure und Laurostearinsäure. Nur sind die Schmelzpunkte analoger Mischungen um so niedriger, je niedriger die Schmelzpunkte der die Mischung constituirenden Säuren sind. Je zwei dieser Säuren bilden, in einem gewissen Verhältniss vermischt, eine nadelig erstarrende, und in einem gewissen andern eine blätterig krystallisirende Mischung, jene der vermeintlichen Margarinsäure, diese der vermeintlichen Anthropinsäure analog. Das Gewichtsverhältniss der leichter und der schwerer schmelzbaren Säure in der Margarinsäure und den ihr analog erstarrenden Gemischen ist ein und dasselbe, nämlich etwa 9 : 1. Dasselbe gilt für die Anthropinsäure und die ihr ähnlich erstarrenden Gemische. Das Gewichtsverhältniss ist hier 5 : 4.

Man sieht hieraus, dass wenn Mischungen fetter Säuren in Folge der Anwendung der partiellen Fällung und der wiederholten Umkrystallisation aus der alkoholischen Lösung so weit gesondert sind, dass man nur zwei dieser wichtigsten der festen fetten Säuren in der Mischung zu haben annehmen darf, man bei Berücksichtigung des Schmelzpunkts und der Art des Erstarrens der Mischung, so wie der Veränderung dieser beiden Verhältnisse durch ferneres Umkrystallisiren mit ziemlicher Sicherheit auf die Natur der die Mischung constituirenden Säuren schliessen kann. Freilich ist hiebei vorausgesetzt, dass ausser diesen vier Säuren keine andere in der Mischung enthalten sein könne. Allein ausser diesen vier Säuren ist keine, deren Schmelzpunkt in die Grenze der hier in Betracht kommenden *Schmelzpunkte* (zwischen 69,2° C. und 35,1° C.) fällt, be-

kannt, von der nachgewiesen wäre, dass sie eine chemisch reine Substanz sei. Wenn ich daher auch zugebe, dass durch diese Verhältnisse die Zusammensetzung von Mischungen fetter Säuren nicht entschieden dargethan werde, so werden dadurch doch sehr wichtige Anhaltepunkte gegeben, die zusammengehalten mit anderen, bei derselben Untersuchung gefunden, dennoch zur Ueberzeugung führen können.

Um einen Ueberblick über die Zusammensetzung der verschiedenen Mischungen der oben genannten vier Säuren von verschiedenem Schmelzpunkt zu geben, habe ich folgende Tabelle entworfen, in der dieselben nach abnehmenden Schmelzpunkten geordnet, in die aber nur die von mir selbst bestimmten Schmelzpunkte bekannter Mischungen jener Säuren aufgenommen sind. Man kann also, wenn man den Schmelzpunkt eines Säuregemischs bestimmt hat, leicht in der Tabelle finden, welche Mischungen einen nahe gleichen Schmelzpunkt besitzen, und da zugleich in der Tabelle angegeben ist, in welcher Form die Gemische von ähnlichen Schmelzpunkten erstarren, so lässt sich leicht finden, welches derselben am wahrscheinlichsten den erhaltenen Säuregemischen entsprechend zusammengesetzt ist.

Schmelzpunkt.	Zusammensetzung der Mischung.	Art zu erstarren.
69,2° C.	Stearinsäure (rein)	schuppig krystallinisch
67,2	90 Th. Stearinsäure und 10 Th. Palmitinsäure	do. do.
67,1	90 „ „ „ 10 „ Myristinsäure	do. do.
67,0	90 „ „ „ 10 „ Laurinsäure	do. do.
65,3	80 „ „ „ 20 „ Palmitinsäure	fein nadelig krystallinisch
65,0	80 „ „ „ 20 „ Myristinsäure	schuppig krystallinisch
64,7	80 „ „ „ 20 „ Laurinsäure	do. do.
62,9	70 „ „ „ 30 „ Palmitinsäure	fein nadelig krystallinisch
62,8	70 „ „ „ 30 „ Myristinsäure	merklich schuppig krystallinisch
62,0	70 „ „ „ 30 „ Laurinsäure	nicht sehr deutlich schuppig krystallinisch
62,0	Palmitinsäure (rein)	schuppig krystallinisch
60,3	60 Th. Stearinsäure und 40 Th. Myristinsäure	unkrystallinisch, höckerig
60,1	90 „ Palmitinsäure „ 10 „ Stearinsäure	schön grossnadelig krystallinisch
60,1	90 „ „ „ 10 „ Myristinsäure	schuppig krystallinisch
59,8	60 „ Stearinsäure „ 40 „ „	beginnende schuppige Krystallisation
59,8	90 „ Palmitinsäure „ 10 „ Laurinsäure	deutlich schuppig krystallinisch
59,0	60 „ Stearinsäure „ 40 „ „	körnig krystallinisch
59,0	80 „ Palmitinsäure „ 20 „ Myristinsäure	Uebergang von schuppiger in fein nadelige Krystallisation
57,5	20 „ Stearinsäure „ 80 „ Palmitinsäure	sehr undeutlich nadelig
57,4	80 „ Palmitinsäure „ 20 „ Laurinsäure	nicht ganz deutlich schuppig krystallinisch
56,6	50 „ Stearinsäure „ 50 „ Palmitinsäure	grossblätterig krystallinisch
56,3	40 „ „ „ 60 „ „	do. do.

Schmelzpunkt.	Zusammensetzung der Mischung.	Art zu erstarren.
55,8° C.	50 Th. Stearinsäure und 50 Th. Laurinsäure	fast unkrystallinisch, schwach körnig
55,6	35 „ „ „ 65 „ Palmitinsäure	unkrystallinisch, wellig, glänzend
55,2	32,5 Th. „ „ 67,5 Th. Palmitinsäure	do. do. do.
55,1	30 Th. „ „ 70 Th. Palmitinsäure	unkrystallinisch, wellig, glanzlos
54,9	70 „ Palmitinsäure „ 30 „ Myristinsäure	äusserst fein nadelig
54,5	50 „ Stearinsäure „ 50 „ „	unkrystallinisch, opak
54,5	70 „ Palmitinsäure „ 30 „ Laurinsäure	ziemlich deutlich schuppig krystallinisch
53,8	Myristinsäure (rein)	schuppig krystallinisch
51,8	10 Th. Palmitinsäure und 90 Th. Myristinsäure	in langen Nadeln krystallisirt
51,8	90 „ Myristinsäure „ 10 „ Laurinsäure	schuppig krystallinisch
51,7	10 „ Stearinsäure „ 90 „ Myristinsäure	unkrystallinisch, opak
51,5	60 „ Palmitinsäure „ 40 „ „	unkrystallinisch, höckerig
51,2	60 „ „ „ 40 „ Laurinsäure	körnig, undeutlich schuppig krystallinisch
50,8	40 „ Stearinsäure „ 60 „ „	unkrystallinisch, warzig
50,4	40 „ „ „ 60 „ Myristinsäure	schön grossblätterig krystallinisch
49,6	80 „ Myristinsäure „ 20 „ Laurinsäure	krystallinisch, doch weder deutlich schuppig, noch deutlich nadelig
49,5	20 „ Palmitinsäure „ 80 „ Myristinsäure	unkrystallinisch
48,2	30 „ Stearinsäure „ 70 „ „	blätterig krystallinisch
47,8	50 „ Palmitinsäure „ 50 „ „	grossblätterig krystallinisch
47,8	20 „ Stearinsäure „ 80 „ „	undeutlich krystallinisch
47,0	40 „ Palmitinsäure „ 60 „ „	undeutlich blätterig
47,0	50 „ „ „ 50 „ Laurinsäure	fast ganz unkrystallinisch

Schmelzpunkt.	Zusammensetzung der Mischung.	Art zu erstarren.
46,7° C.	70 Th. Myristinsäure und 30 Th. Laurinsäure	krystallinisch, doch weder deutlich schuppig, noch deutlich nadelig
46,5	35 „ Palmitinsäure „ 65 „ Myristinsäure	unkrystallinisch, opak
46,2	30 „ „ „ 70 „ „	do. do.
43,6	Laurinsäure (rein)	schuppig krystallinisch
43,4	30 Th. Stearinsäure und 70 Th. Laurinsäure	kleine glänzende körnige Krystalle
43,0	60 „ Myristinsäure „ 40 „ „	unkrystallinisch, einige glänzende Stellen bilden sich auf der Oberfläche
41,5	10 „ Stearinsäure „ 90 „ „	unkrystallinisch
41,5	10 „ Palmitinsäure „ 90 „ „	do.
41,3	10 „ Myristinsäure „ 90 „ „	nadelig krystallisirt
40,1	40 „ Palmitinsäure „ 60 „ „	schön grossblätterig krystallinisch
38,5	20 „ Myristinsäure „ 80 „ „	unkrystallinisch, wellig
38,5	20 „ Stearinsäure „ 80 „ „	unkrystallinisch, warzenförmig
38,3	30 „ Palmitinsäure „ 70 „ „	kleinblätterig, krystallinisch
37,4	50 „ Myristinsäure „ 50 „ „	grossblätterig, krystallinisch
37,1	20 „ Palmitinsäure „ 80 „ „	undeutlich, fein krystallinisch
36,7	40 „ Myristinsäure „ 60 „ „	unkrystallinisch, einige glänzende Stellen werden sichtbar
35,1	30 „ „ „ 70 „ „	unkrystallinisch, wellig

Hat man nun ein Säuregemisch durch partielle Fällung und durch Umkrystallisation aus Alkohol so weit gereinigt, dass man sicher sein kann, in demselben nicht mehr als zwei der fetten Säuren zu haben, so bestimmt man den Schmelzpunkt desselben und beobachtet die Erstarrungsform. Darauf sieht man in der Tabelle nach, welches Säuregemisch dem untersuchten in beiden Punkten am nächsten kommt. Nun krystallisirt man noch mehrmals um, indem man jedesmal von Neuem den Schmelzpunkt und die Erstarrungsform beobachtet. Jedesmal sieht man von Neuem in der Tabelle nach, ob Mischungen der Säuren, die man nach dem ersten Versuche in der untersuchten Substanz vermuthet, Mischungen liefern können von dem Schmelzpunkt und der Erstarrungsform, die man beobachtet hat. Ist dies der Fall, und zeigt sich dabei, dass die Veränderungen, die durch das Umkrystallisiren in dem Gemisch hervorgebracht werden, dem Umstande entsprechen, dass, wenn nicht die schwerer schmelzende Säure, die damit auch stets die schwerer in Alkohol lösliche ist, in nur äusserst geringer Menge vorhanden ist, der Gehalt des Gemischs an dieser zunimmt, der Gehalt desselben an der leichter schmelzbaren aber nur dann, wenn sie sehr stark vorwaltet, so kann man mit ziemlicher Gewissheit schliessen, dass das untersuchte Säuregemisch eben aus jenen zwei Säuren bestehe.

In die vorstehende Tabelle sind nicht bloss Gemische von Stearinsäure und Palmitinsäure, von Palmitinsäure und Myristinsäure, von Myristinsäure und Laurinsäure aufgenommen worden, sondern auch von Stearinsäure und Myristinsäure, Stearinsäure und Laurinsäure, Palmitinsäure und Laurinsäure. Denn auch für diese Gemische gilt das Gesetz, dass wenn man zu der leichter schmelzbaren dieser Säuren etwas der schwerer schmelzbaren hinzusetzt, der Schmelzpunkt der Mischung unter den der Ersteren sinkt. Allein die Curve, die das Verhältniss der Mischung und des Schmelzpunktes dieser Gemische ausdrückt, erreicht bei einem nur so geringen Gehalt an der schwerer schmelzbaren Säure ihren tiefsten Punkt, je weiter die Schmelz

punkte der beiden Säuren, die die Mischung bilden, aus einander liegen.

Die Frage, ob die Mischung zweier Säuren, welche den möglichst niedrigen Schmelzpunkt besitzt, als eine chemische Verbindung betrachtet werden darf, muss entschieden verneinend beantwortet werden, denn in diesem Falle müsste gerade dieses Gemisch sich durch eine bestimmte Gestaltung beim Erstarren auszeichnen, was nicht der Fall ist, da gerade dies Gemisch vollkommen unkrystallinisch erscheint. Die Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile in diesem Gemisch müssten ferner einfache sein, was ebenfalls nicht zutrifft. Ja man müsste endlich, wenn man von diesem Gesichtspunkte ausginge, selbst die Existenz chemischer Verbindungen *dreier* Hydrate von fetten Säuren annehmen. Denn wenn man zu einem Gemisch von zwei fetten Säuren, welches den möglichst niedrigen Schmelzpunkt besitzt, noch etwas einer Säure hinzusetzt, die in chemisch reinem Zustande einer höhern Temperatur zum Schmelzen bedarf, als jede einzelne der das Gemisch constituirenden Säuren im reinen Zustande, so sinkt der Schmelzpunkt nochmals.

Setzt man zu 20 Theilen eines Gemischs von Myristinsäure und Palmitinsäure, dessen Schmelzpunkt bei 46,2° C. liegt,

		Art d. Erstarrens
1 Th. Stearinsäure, so ist der Schmelzp.	45,2° C.	unkrystallin.
2 „ „ „ „ „ „	44,5	do.
3 „ „ „ „ „ „	44,0	do.
4 „ „ „ „ „ „	43,8	do.
5 „ „ „ „ „ „	44,6	do.
6 „ „ „ „ „ „	45,4	do.
7 „ „ „ „ „ „	46,0	do.
8 „ „ „ „ „ „	46,5	do.

Setzt man zu 20 Theilen eines bei 35,1° C. schmelzenden Gemischs von Myristinsäure und Laurinsäure

								Art. d. Erstarrens.
1 Th. Palmitins.,	so	ist	der	Schmelzp.			33,9° C.	unkrystallin.
2 „	„	„	„	„	„		33,1	do.
3 „	„	„	„	„	„		32,2	do.
4 „	„	„	„	„	„		32,7	do.
5 „	„	„	„	„	„		33,7	do.
6 „	„	„	„	„	„		34,6	do.
7 „	„	„	„	„	„		35,3	do.
8 „	„	„	„	„	„		36,0	do.
9 „	„	„	„	„	„		37,3	undeutl. feinnadelig.
10 „	„	„	„	„	„		38,8	feinnadelig.

Es ist demnach zweifellos, dass nicht in der Bildung chemischer Verbindungen, sondern in dem physikalischen Verhalten der Atome allein der Grund für die beobachteten Erscheinungen gesucht werden muss. Die fetten Säuren verhalten sich ähnlich wie die Metalle, deren Mischungen zu je zweien ebenfalls meistens einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, als jedes einzelne der die Mischungen constituirenden Metalle im reinen Zustande. Und wird zu solchen leichter schmelzbaren Mischungen noch ein drittes wenn auch schwerer schmelzendes, Metall hinzugethan, so erniedrigt sich der Schmelzpunkt häufig von Neuem um ein Bedeutendes. Ich erinnere hier nur an das Rose'sche, Newton'sche, Lichtenberg'sche Metallgemisch, die aus Blei, Zinn und Wismuth bestehend, im kochenden Wasser schmelzen.

Mit Hülfe der Methode der partiellen Fällung habe ich nun eine Reihe namentlich thierischer Fette Untersuchungen unterworfen, durch welche ich die Zusammensetzung derselben ermittelt habe. Die Resultate dieser Arbeiten, die aber auf ihre Zusammensetzung Bezug haben, sollen in Folgendem kurz zusammengestellt werden.

Das Fett des Menschen enthält nur solche Fette, die bei ihrer Verseifung als indifferenten Körper das in Wasser lösliche Glycerin liefern. Die dabei gebildeten fetten Säuren sind Oelsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure. Das unverseifte Fett des Menschen besteht daher aus Stearin, Palmitin und Oleïn, und zwar tritt ersteres Fett gegen

das Palmitin sehr wesentlich zurück, wogegen das Oleïn in reichlicher Menge zugegen ist.

Das *Hammelfett* enthält ebenfalls nur Glycerinfette, und zwar dieselben, wie das Menschenfett, nämlich Stearin, Palmitin und Oleïn. Allein die Quantitätsverhältnisse sind hier umgekehrt. Das Stearin waltet nämlich gegen das Palmitin wesentlich vor, und auch die Menge des Oleïns ist merklich geringer, als in dem Menschenfett.

Das *Rindstalg* enthält ebenfalls dieselben Glycerinfette, wie die beiden zuerst genannten. Das Mengenverhältniss des Stearins und Palmitins in diesem Fett steht in der Mitte zwischen dem im Menschen- und im Hammelfett. Die Menge des Oleïns in diesem Fett scheint etwa eben so gross zu sein, wie im Hammelfett.

Die *Kuhbutter* ist ein complicirtes zusammengesetztes Fett, wie schon aus den Untersuchungen von Chevreul und Lerch hervorgeht. Die indifferente Substanz indessen, welche bei der Verseifung derselben abgeschieden wird, ist dieselbe, wie bei den vorhergehenden Fetten, nämlich das in Wasser auflösliche Glycerin. Nach den Untersuchungen von Lerch sind darin vier Fette enthalten, welche bei ihrer Verseifung zur Bildung flüchtiger Säuren der Fettsäurereihe Anlass geben. Diese sind Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure. Die denselben entsprechenden Fette sind Butyrin, Capronin, Caprylin und Caprin. Meine Untersuchung der festen fetten Säuren, die aus der Butter durch Verseifung entstehen, hat ergeben, dass sie ebenfalls der Zahl nach vier sind, nämlich Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, endlich eine vierte, die ich Butinsäure genannt habe, die ich jedoch, wegen ihrer geringen Menge in den Verseifungsprodukten der Butter, nicht rein habe darstellen können, von der ich jedoch nachgewiesen habe, dass ihr Schmelzpunkt höher liegt, als der der Stearinsäure, und dass die Kohlenstoffatomenzahl in einem Atom derselben 38 übersteigt. Ich halte es für höchst wahrscheinlich, dass sie der Formel $C_{40}H_{39}O_3 + HO$ gemäss zusammengesetzt, daher identisch ist mit der Säure, welche später Gössmann*) aus dem

*) n. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 1.

Fett der Erdnuss (*Arachis hypogaea*) dargestellt und Arachinsäure genannt hat. Endlich die Oelsäure aus der Butter ist nicht, wie dies Bromeis*) behauptet hatte, eine eigenthümliche Säure, sondern im Wesentlichen dieselbe, wie die der zuerst genannten Fette. Demnach besteht die Butter aus neun Glycerinfetten: Butyrin, Capronin, Caprylin, Caprin, Myristin, Palmitin, Stearin, Butin und Oleïn.

Endlich der *Wallrath* weicht wesentlich in seiner Zusammensetzung von der der andern bisher erwähnten thierischen Fette dadurch ab, dass er bei seiner Verseifung durch kaustische Alkalien nicht zur Bildung von Glycerin Anlass giebt, sondern statt dessen einen festen, in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol löslichen Körper abscheidet, der schon von Chevreul entdeckt und Aethal genannt worden ist. Die dabei mit dem Alkali sich verbindende fette Säure ist von Smith Aethalsäure, später Cetinsäure genannt worden. Durch die oben beschriebene Methode der partiellen Fällung habe ich jedoch dargethan, dass diese Säure ein Gemisch von Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurostearinsäure ist, welche also mit Aethal verbunden vier Verbindungen bilden müssen. Allein meine Untersuchungen des Aethals, welches man bis dahin für eine chemisch reine Substanz gehalten hatte, haben gelehrt, dass dieselbe ebenfalls noch ein Gemisch mehrer, sämmtlich zu der Reihe der Alkohole gehörender Stoffe ist.

Ich kann nicht umhin, die Methode hier kurz zu berühren, die ich angewendet habe, um die Richtigkeit dieser Behauptung zu beweisen. Dass es nicht gelingt, die verschiedenen Körper, die in dem Aethal enthalten sind, durch blosses Umkrystallisiren zu scheiden, war vorauszusehen, jedenfalls würde dadurch nur eine derselben, nämlich die schwerst lösliche, rein gewonnen werden können. Der Umstand jedoch, dass es mir gelang, durch blosses sehr häufiges Umkrystallisiren aus dem rohen Aethal einen Körper darzustellen, der alle Eigenschaften des Aethals besass, aber erst bei circa 55° C. schmolz, während das

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 46.

reine Aethal ($C_{32}H_{33}O + HO$) bei 49,5° C. schmelzen soll, beweist, dass darin noch eine andere Substanz enthalten ist. Auch den verschiedenen Verwandtschaftsgrad zu anderen Körpern zu dieser Scheidung zu benutzen, konnte nicht gelingen, da die Indifferenz des Aethals bekannt ist. Deshalb benutzte ich den Umstand, dass unter dem Einfluss der Hydrate starker Basen bei höherer Temperatur die Körper, welche dem Alkohol analog zusammengesetzt sind, wie dieser selbst in diejenige Säure der Fettsäurereihe übergeführt werden, welche in einem Aequivalent eben so viel Kohlenstoffatome enthält, wie sich in einem Aequivalent der dem Versuche unterworfenen Alkoholart vorfindet. War das Aethal, wie obige Formel will, zusammengesetzt, so müsste es bei seiner Zersetzung durch Kali-Kalk in der Hitze in Palmitinsäure oder eine ihr gleich zusammengesetzte Säure übergehen. Nach Dumas und Stass*) bildet sich allerdings hiebei eine zwar wie die Palmitinsäure zusammengesetzte, allein im Schmelzpunkt und in ihren Eigenschaften verschiedene Säure, die von Smith für identisch mit der Säure erklärt wurde, die bei der Verseifung des Wallraths von dem Aethal abgeschieden wird. Diese ist aber, wie schon erwähnt, ein Gemisch von Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurostearinsäure. Die Vermuthung lag nahe, dass auch jene nach der Methode von Dumas und Stass erzeugte Säure ein gleiches Gemisch sein möchte, und in diesem Fall musste das Aethal ebenfalls ein Gemisch, und zwar ebenfalls von denjenigen vier Alkoholarten sein, deren Kohlenstoffatomenzahl in einem Aequivalent dem jener Säuren gleich kommt.

Man könnte gegen diese Art zu schliessen, einwenden, dass die Zersetzung des Aethals durch Kalikalk nicht bei der Bildung der entsprechenden Säure stehen bleiben, sondern der Ueberschuss von Kalikalk die weitere Zersetzung der Säure $C_nH_nO_4$ in $C_{n-4}H_{n-4}O_4$ unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von kohlensaurem Salz veranlassen möchte.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 139.

Ich habe mich jedoch durch einen directen Versuch überzeugt, dass das Kalisalz einer fetten Säure unter dem Einfluss einer Mischung von Kali- und Kalkhydrat bei 27° C. nicht weiter zersetzt wird, dass namentlich keine fernere Wasserstoffgasentwicklung eintritt.

Da sich nun fand, dass das rohe Aethal, als es unter dem Einfluss von Kalikalk zersetzt wurde, unter Wasserstoffentwicklung in der That in ein Gemisch von jenen vier Säuren übergeführt wurde, die nach der oben von mir beschriebenen Methode der partiellen Fällung abzuscheiden gelang, so folgt daraus, dass jenen vier Säuren, denen, wie weiter unten gezeigt werden wird, die Formeln $C_{36}H_{36}O_4$ (Stearinsäure), $C_{32}H_{32}O_4$ (Palmitinsäure), $C_{28}H_{28}O_4$ (Myristinsäure) und $C_{24}H_{24}O_4$ (Laurinsäure) zukommen, entsprechende Alkoholarten in dem Aethal enthalten sind. Zwar macht der Herausgeber des *Journ. de Pharm. et de Chim.* (T. 27, p. 238) in einer Anmerkung die Bemerkung, der Schluss, den ich hier ziehe, sei falsch, weil man die organischen Substanzen nicht betrachten dürfe als aus ihren Zersetzungsprodukten zusammengesetzt. Herr Niklès irrt jedoch, wenn er meint, dass ich dies thue. Daher trifft mich dieser Vorwurf nicht. Da jedoch aus andern oben erwähnten Umständen die Gemischtheit des Aethals klar hervorgeht, die Elementaranalyse desselben aber beweist, dass es nur aus Alkoholarten bestehen kann, diese aber unter dem Einfluss von Kalikalk in die gleich viel Atomen Kohlenstoff enthaltenden fetten Säuren übergehen, welche ihrerseits unter dem Einfluss überschüssigen Alkalis bei der angewendeten Temperatur nicht weiter zersetzbar sind, so dürfte doch wohl der Schluss nach den Resultaten meiner Versuche gerechtfertigt sein, dass das Aethal ein Gemisch von vier Gliedern der Alkoholreihe ist. Ich bezeichne diese vier Körper mit dem Namen Stethal ($C_{36}H_{38}O_2$, der Stearinsäure entsprechend), Aethal ($C_{32}H_{34}O_2$, der Palmitinsäure entsprechend), Methal ($C_{28}H_{30}O_2$, der Myristinsäure entsprechend) und Lethal ($C_{24}H_{26}O_2$, der Laurinsäure entsprechend). Diese vier Stoffe können als Oxydhydrate der Radikale Stethalyl ($C_{36}H_{37}$), Aethalyl ($C_{32}H_{33}$), Methalyl ($C_{28}H_{29}$), Lethalyl ($C_{24}H_{25}$) betrachtet werden, wie man den

Alkohol als das Oxydhydrat des Aethyls (C_4H_5) anzusehen pflegt. Hiernach sind im Wallrath die Verbindungen von vier fetten Säuren mit den vier ihnen entsprechenden Aetherarten enthalten. Es *können* daher 16 verschiedene Substanzen darin vorkommen. Zu entscheiden, welche von diesen 16 Verbindungen wirklich darin enthalten sind, möchte unmöglich sein.

Ausser diesen Stoffen sind im Wallrath noch einige andere in kleiner Menge enthalten, welche jedoch nur aus der öligen Substanz herzukommen scheinen, aus der sich der Wallrath beim Erkalten des Thrans der Physeterarten absetzt, von der er gewiss nicht vollkommen abgeschieden wird, bevor er in den Handel kommt. Dafür spricht namentlich der Umstand, dass unter ihnen auch Glycerin und Oelsäure in kleiner Menge auftreten, die dem eigentlichen Wallrath entschieden nicht angehören. Ich will daher diese Stoffe hier übergehen, zumal da ich sie, weil sie nur in geringer Menge gewonnen wurden, keiner genügend gründlichen Untersuchung unterwerfen konnte.

Ich komme nun dazu, die Darstellungsweise, Eigenschaften und Zusammensetzung derjenigen Säuren anzugeben, welche im reinen Zustande zu gewinnen mir gelungen ist. Zwar ist schon in der oben beschriebenen Scheidungsmethode der fetten Säuren eine Methode der Darstellung der vier hier zur Sprache kommenden Säuren gegeben. Allein es kommt hier darauf an, solche Methoden anzugeben, welche, so weit meine Erfahrungen reichen, am leichtesten und schnellsten zur Gewinnung jeder einzelnen derselben im reinen Zustande führen, und dazu ist die oben beschriebene Methode nicht gerade die geeignetste.

Stearinsäure.

Die Stearinsäure erhält man am leichtesten aus dem Hammelfett rein. Man hat es nur nach bekannter Methode durch etwa den dritten bis vierten Theil seines Gewichts an kaustischem Kali zu verseifen, die Seife durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zu zersetzen und die gewonnene, mit Wasser gewaschene Säure zuerst durch Lösen in wenig

heissem Alkohol und Erkaltenlassen umzukrystallisiren, worauf man das Festgewordene von dem Flüssigen durch eine starke Presse sondert. Dieses Umkrystallisiren muss so oft mit im Verhältniss zur rückständigen Säuremenge immer grösseren Mengen Alkohols wiederholt werden, bis der Schmelzpunkt der Säure bei 69,1° C. bis 69,2° C. liegt. Da jedoch eine selbst nur geringe Differenz im Schmelzpunkt schon eine merkliche Verunreinigung der Säure mit sich bringen würde, so ist es wichtig, zur Bestimmung desselben ein jedesmal zuvor in kochendes Wasser getauchtes, sehr genaues Thermometer anzuwenden, um, wenn durch die Zeit eine Veränderung in der Lage des Eispunkts und des Kochpunkts eingetreten sein sollte, diese wieder mit der Scala in Uebereinstimmung zu bringen. Auch muss die Bestimmung desselben nach keiner andern Methode geschehen, als nach der, welche ich selbst benutzt habe, weil sonst eine Uebereinstimmung mit meinen Resultaten schwerlich erzielt werden würde, und man daher nach dem Schmelzpunkt eine Säure für rein halten würde, die es keineswegs ist.

Die von mir zu Schmelzpunktsbestimmungen der fetten Säuren benutzte Methode ist folgende. Man macht die Säure im Wasserbade flüssig und saugt schnell in ein sehr feines, möglichst dünnwandiges Capillarrohr, das man durch schnelles Ausziehen eines schon dünnwandigen Gasleitungsrohrs erhält, etwas davon ein. Dieses Capillarrohr hängt man nun an einem Thermometer so auf, dass es die Kugel desselben unmittelbar berührt, und taucht diese nun in ein mit Wasser gefülltes Becherglas. Man erhitzt nun das Wasser sehr langsam und allmählich, und beobachtet den Moment, wo die im Rohr enthaltene fette Säure grade an der Stelle vollkommen durchsichtig, d. h. flüssig wird, wo es die Thermometerkugel berührt. In diesem Moment liest man die Temperatur des Thermometers ab und hat dadurch den Schmelzpunkt der fetten Säure gefunden.

Die reine Stearinsäure schmilzt also bei 69,1 bis 69,2° C. und ist bei dieser Temperatur eine vollkommen farblose Flüssigkeit. Sie erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, festen Masse, deren Oberfläche unregelmässige Erhöhungen

zeigt und im reflectirten Licht glänzend erscheint, ohne jedoch deutliche krystallinische Formen darzubieten. Sie scheint aus lauter kleinen Schüppchen zu bestehen. Auf dem frischen Bruch erscheint die erstarrte Säure blättrig krystallinisch. Sie ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Aether und heissem Alkohol, welcher sie in allen Verhältnissen aufnimmt, wogegen sie in kaltem Alkohol nur wenig löslich ist, weshalb sie auch aus einer heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten zum allergrössten Theil herauskrystallisirt. Aus einer verdünnten Lösung krystallisirt sie beim Erkalten in ziemlich grossen blättrigen Krystallen. Die alkoholische Lösung der Säure reagirt deutlich sauer. Die Stearinsäure ist brennbar und brennt ähnlich wie Wachs.

Erhitzt man die Stearinsäure in einer Retorte bis zum Kochen, so soll sie nach Redtenbacher*) in Margarinsäure, Margaron, Kohlensäure, Wasser und Kohlenwasserstoff zerfallen. Meine Versuche haben gelehrt, dass diese Angabe unrichtig ist, dass vielmehr der grösste Theil der Stearinsäure unverändert destillirt, ein anderer aber in Kohlensäure, Wasser und Stearon, ein dritter in Säuren der Fettsäurereihe mit geringerem Kohlenstoffgehalt als die Stearinsäure, worunter namentlich Essigsäure und Buttersäure, aber auch mindestens eine feste fette Säure, und in Kohlenwasserstoff von der Formel C_nH_n zerlegt wird. Das Stearon geht aber selbst bei der Destillation weitere Zersetzungen ein, so dass sich andere Ketone (Körper von der Formel C_nH_nO [n = ungrade Zahl], die durch Kohlensäureentziehung aus den wasserfreien Säuren der Fettsäurereihe entstehen) und Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_n bilden. Die Analyse des bei der trocknen Destillation der Stearinsäure erzeugten Stearons führte zu folgenden Zahlen:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	82,98	82,98	83,00	35 C
Wasserstoff	13,96	13,85	13,84	35 H
Sauerstoff	3,06	3,17	3,16	1 O
	100,00	100,00	100,00	

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 46.

Auf die Darstellungsmethode und die Eigenschaften dieses Körpers komme ich bald zurück.

Die Formeln, welche diese Zersetzungsweise der Stearinsäure und des Stearons ausdrücken, sind folgende:

I. $C_{36}H_{36}O_4 = CO_2 + HO + C_{35}H_{35}O$.

II. $C_{36}H_{36}O_4 = C_nH_nO_4 + C_{36-n}H_{36-n}$.

III. $C_{35}H_{35}O = C_mH_mO + C_{35-m}H_{35-m}$.

Erhitzt man statt der reinen Stearinsäure stearinsaure Kalkerde in einer Retorte, so erhält man theils gasige Produkte, welche ein Gemisch von ölbildendem Gas und Grubengas sind, von denen Letzteres unter Kohlenabscheidung aus Ersterem entsteht, und in der Retorte bleibt kohlensaure Kalkerde. Das feste Destillat besteht wesentlich aus einem Gemisch mehrer Ketone, in denen aber das Stearon wesentlich vorwaltet. Es kann durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Aether leicht rein erhalten werden.

Die Analyse desselben führte zu folgenden Zahlen:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	82,82	82,99	83,00	35 C
Wasserstoff	13,94	13,90	13,84	35 H
Sauerstoff	3,24	3,11	3,17	1 O
	100,00	100,00	100,00	

Die Analyse eines durch Brom aus dem Stearon entstandenen Produkts gab folgende Resultate:

	Gefunden.	Berechn.	
Kohlenstoff	63,03	63,26	35 C
Wasserstoff	10,35	10,24	34 H
Sauerstoff	2,24	2,41	1 O
Brom	24,38	24,09	1 Br
	100,00	100,00	

Hiernach wird die Formel des Stearons vollkommen bestätigt.

Nach Bromeis*) soll eine kleine Menge Stearinsäure, wenn sie nur eine halbe Stunde mit concentrirter Salpetersäure gekocht wird, vollständig in reine Margarinsäure übergehen und Redtenbacher**) giebt an, dass dasselbe

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 89.

**) Ebend. *Bd. XXXV, S. 65.*

geschehe, wenn eine verdünnte Chromsäure in der Wärme darauf wirkt. Meine Versuche mit Salpetersäure lehren, dass durch dieselbe aus der Stearinsäure nicht Margarinsäure gebildet wird, sondern ein Gemisch von viel Stearinsäure mit geringen Mengen riechender, mit den Wasserdämpfen flüchtiger und in Alkohol sehr leicht löslicher Säuren, welches durch nur einmaliges, höchstens zweimaliges Umkrystallisiren aus der alkoholischen Lösung in reine Stearinsäure übergeführt werden kann.

Was nun die Zusammensetzung der Stearinsäure anlangt, so hielt man sie längere Zeit für eine niedere Oxydationsstufe des Radikals der Margarinsäure und ertheilte ihr die Formel $C_{68}H_{66}O_5 + 2HO$. Sie galt also für eine zweibasische Säure. Meine Analysen sowohl der Säure als ihrer Salze führen jedoch zu der Formel $C_{36}H_{35}O_3 + HO$. Doch muss ich bevorworten, dass, wenn man sich die Mühe gegeben hätte, die von Redtenbacher*) gefundenen Zahlen mit Zugrundelegung des neuen Atomgewichts des Kohlenstoffs umzurechnen, man auch ohne meine Analysen zu derselben Formel gelangt wäre.

Die von mir gefundenen Zahlen sind folgende:

	Aus Hammelfett.					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	75,58	75,73	75,85	75,71	75,57	75,64
Wasserstoff	12,64	12,59	12,67	12,71	12,85	12,67
Sauerstoff	11,78	11,68	11,48	11,58	11,58	11,69
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	Aus Menschenfett.	Aus Rindstalg.		Aus Butter.			
		I.	II.	I.	II.	Berechn.	
Kohlenstoff	75,84	75,77	75,85	75,88	75,77	76,06	36 C
Wasserstoff	12,70	12,59	12,69	12,68	12,62	12,68	36 H
Sauerstoff	11,46	11,64	11,46	11,44	11,61	11,26	4 O
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

Diese Formel der Stearinsäure wird durch die spätere Untersuchung der Salze derselben vollkommen bestätigt. Sie ist dieselbe, welche von Crowder**) der zuerst von

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXV, 46.

**) *Philos. magaz.* 1852. Vol. 4, p. 21.

Francis[*]) aus dem Fett der Kokkelskörner erhaltenen festen fetten Säure zugeschrieben wird. Beide Säuren sind identisch. Das Fett der Kokkelskörner enthält also Stearinsäure, eben so das Oel der *Bassia latifolia*, eines am Himalaya wachsenden Baumes, dessen Stamm durch Auspressen ein Oel liefert, woraus Hardwick[**]) eine besondere Säure, die er Bassinsäure nannte, abgeschieden haben wollte, die aber eben nichts anderes ist, als Stearinsäure.

Zur Darstellung der Salze der Stearinsäure, wie überhaupt der fetten Säuren im reinen Zustande, dient am besten die folgende, von mir angewendete Methode.

Ich ging dabei, wie dies auch schon Redtenbacher gethan hat, von dem Natronsalze aus, habe jedoch besondere Vorsichtsmassregeln angewendet, um dieses Salz vollkommen neutral zu erhalten.

Stearinsaures Natron.

Stearinsäure wird in heissem Alkohol aufgelöst. Man bringt zu dieser Lösung, während sie kocht, allmählich eine gleichfalls kochende Lösung von kohlensaurem Natron in Wasser, bis dieses Salz im Ueberschuss vorhanden ist. Das kohlensaure Natron muss gänzlich frei von schwefelsaurem Natron und Chlornatrium sein. Darauf wird die Lösung im Wasserbade bis zur vollkommenen Trockne abgedampft. Den Rückstand zieht man mit kochendem absoluten Alkohol aus, der vorher rectificirt ist, damit man auf seine Reinheit mit Sicherheit bauen könne. Die Lösung filtrirt man mittelst eines Plantamour'schen Wasserbadtrichters von dem ungelösten kohlensauren Natron ab. Die in einer Schale gesammelte Flüssigkeit erstarrt bald zu einer durchscheinenden Gallerte. Sie wird durch Wärme wieder flüssig gemacht und nun etwa der achte Theil des angewendeten absoluten Alkohols an Wasser hinzugesetzt. Hierdurch bezweckt man, wenn etwa Spuren von kohlensaurem Natron oder von Chlornatrium in der Flüssigkeit enthalten waren, die beim Erkalten der Lösung in abso-

---

[*]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 254.

[**]) *Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. III*, p. 231.

lutem Alkohol, das stearinsaure Natron verunreinigend, sich daraus wenigstens zum Theil abscheiden können, diese Salze gelöst zu erhalten, selbst wenn nun die Flüssigkeit sich abkühlt. Nach dem Erkalten erstarrt die klare Lösung wieder. Das fest gewordene stearinsaure Natron wird durch feine Leinewand geseiht und von der Flüssigkeit mit Hülfe einer Presse möglichst gesondert.

Dieses so gewonnene Natronsalz benutzte ich zu zwei Atomgewichtsbestimmungen. Es wurde bei 120—130° C. getrocknet analysirt, und ergab folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	Berechnet.
1 At. Stearinsäure	89,94	89,91	89,87
1 „ Natron	10,06	10,09	10,13
	100,00	100,00	100,00

Aus diesem Natronsalze stellte ich zuerst stearinsaures Kupferoxyd, -Bleioxyd und -Silberoxyd dar, indem ich heisse, alkoholische Lösungen desselben mit einer wässrigen Lösung von chemisch reinem schwefelsauren Kupferoxyd, salpetersaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd versetzte, und die Niederschläge sorgfältig mit frisch destillirtem Wasser auswusch. Die getrockneten Niederschläge bildeten sämmtlich amorphe Pulver, von denen namentlich das Silber- und Kupfersalz sehr voluminös waren.

Stearinsaures Kupferoxyd.

Das stearinsaure Kupferoxyd ist ein hellblaues, voluminöses, amorphes Pulver, das bei höherer Temperatur zu einer grünen Flüssigkeit schmilzt, sich aber dabei leicht zersetzt. Es besteht aus:

	I.	II.	III.	IV.	Berechn.	
Kohlenstoff	—	—	—	68,45	68,64	36 C
Wasserstoff	—	—	—	11,20	11,12	35 H
Sauerstoff	—	—	—	7,62	7,63	3 O
Kupferoxyd	12,44	12,51	12,65	12,73	12,61	1 Ċu
				100,00	100,00	

Stearinsaures Silberoxyd.

Das Silbersalz der Stearinsäure bildet frisch gefällt einen voluminösen, amorphen, weissen Niederschlag, der sich sehr gut, selbst im Tageslicht weiss erhält. Getrocknet bildet es ein voluminöses, lockeres, leicht zu kleinen Häufchen sich zusammenballendes Pulver.

Die Analysen dieser Verbindung führten zu folgenden Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	Berechn.	
Kohlenstoff	—	54,93	—	54,87	55,24	36 C
Wasserstoff	—	8,89	—	9,17	8,95	35 H
Sauerstoff	—	8,56	—	8,35	8,19	4 O
Silber	27,65	27,62	27,59	27,61	27,62	1 Ag
		100,00		100,00	100,00	

Stearinsaures Bleioxyd.

Dieses Salz ist weniger voluminös, als die beiden vorigen. Es erscheint als ein feines Pulver, das selbst unter dem Mikroskope amorph erscheint, höchstens kleine Körnchen bildet. Es ist schneeweiss, schmilzt ungefähr bei 125° C. zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, undurchsichtigen, durchaus nicht krystallinischen Masse.

Die Analysen dieser Verbindung leiten zu folgenden Zahlen:

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	55,77	55,46	55,87	36 C
Wasserstoff	—	9,04	9,02	9,05	35 H
Sauerstoff	—	8,40	8,54	8,28	4 O
Blei	27,08	26,80	26,98	26,80	1 Pb
		100,00	100,00	100,00	

Stearinsaure Magnesia.

Zur Darstellung dieses Salzes wendete ich die Hälfte der Flüssigkeit an, welche bei der Darstellung des stearinsauren Natrons von diesem abgepresst worden war. Ich versetzte sie mit Salmiaklösung und etwas Ammoniak, worauf das Salz auf Zusatz einer Lösung von essigsaurer Talkerde niederfiel. Es wurde zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser anhaltend ausgewaschen, und darauf in kochendem Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung, die kochend

filtrirt worden war, schied es sich beim Erkalten in Form kleiner, blendend weisser Flocken ab, die unter dem Mikroskope als zarte Krystallblättchen erschienen. Getrocknet bildet dieses Salz ein höchst lockeres, feines, leichtes, blendend weisses Pulver, das in höherer Temperatur schmilzt und bei noch etwas höherer Temperatur zersetzt wird.

Die analytische Untersuchung dieses Körpers führte zu folgenden Zahlen:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	73,00	73,20	36 C
Wasserstoff	—	11,99	11,87	35 H
Sauerstoff	—	8,56	8,14	3 O
Magnesia	6,65	6,45	6,79	1 Ba
		100,00	100,00	

Stearinsaure Baryterde.

Dieses Salz habe ich theils aus der anderen Hälfte der alkoholischen Flüssigkeit, von der die eine Hälfte zur Erzeugung des vorigen Salzes angewendet worden war, theils aus dem reinen stearinsauren Natron dargestellt. Aus diesem wurde es ganz eben so gewonnen, wie das Kupfer-, Silber- und Bleisalz, und zwar mittelst Chlorbariumlösung. Aus jener Flüssigkeit aber erhielt ich es, wie folgt. Sie wurde mit einer Auflösung von essigsaurer Baryterde gefällt, der Niederschlag zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser ausgewaschen. Dieses Waschwasser trübte sich selbst nach sehr anhaltendem Aussüssen ein wenig, wenn ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzugesetzt wurde. Da ich fürchtete, einmal, dass das Natronsalz von kohlensaurem Natron nicht ganz frei gewesen sein möchte, dann aber, dass das Wasser das Barytsalz theilweise zersetzen möchte unter Bildung eines sauren Salzes, so übergoss ich den Niederschlag auf dem Filtrum mit Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt war. Da die abfiltrirte Flüssigkeit nicht unbedeutende Mengen Baryt enthielt, so wiederholte ich diese Operation noch einmal und wusch den Rückstand auf dem Filtrum mit Wasser aus. Um aber aus dem Niederschlage etwa erzeugte Stearinsäure

zu entfernen, wusch ich ihn mit heissem Alkohol so lange aus, bis derselbe vollständig rein wieder abfloss. Es zeigte sich hierbei, dass allerdings, durch den Einfluss der Essigsäure, ein Theil des Barytsalzes zersetzt worden war, denn der Alkohol entzog dem Niederschlage etwas Stearinsäure; dennoch war das so gewonnene Salz rein und neutral, wie die Analyse desselben dargethan hat.

Das so gewonnene Barytsalz bildet einen weissen, amorph erscheinenden Niederschlag. Unter dem Mikroskope aber erschien es krystallinisch. Es bildet kleine Blättchen, die denen des Magnesiasalzes sehr ähnlich waren. Getrocknet bildet es ein weisses, perlmutterartig glänzendes Pulver, das in der Hitze sich früher zersetzt, als es schmilzt.

Bei der Analyse desselben erhielt ich folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	Berechn.		
Kohlenstoff	—	—	—	61,02	61,45	36	C
Wasserstoff	—	—	—	9,90	9,96	35	H
Sauerstoff	—	—	—	7,38	6,83	3	O
Baryterde	21,31	21,66	21,86	21,70	21,76	1	Ḃa
				100,00	100,00		

Stearinsaures Aethyloxyd.

Endlich habe ich auch den Stearinsäureäther dargestellt. Ich bediente mich dazu der bekannten Methode, wonach durch eine Lösung der Stearinsäure in Alkohol salzsaures Gas zu leiten ist. Die sich beim Erkalten zuerst in flüssiger Gestalt abscheidende Verbindung wurde beim vollständigen Erkalten fest. Sie wurde von der Flüssigkeit getrennt und abgetrocknet, darauf in kochendem Alkohol gelöst und in diese Lösung eine sehr verdünnte, kochende Lösung von kohlensaurem Natron einfiltrirt. Die sich dadurch abscheidende ölige Flüssigkeit musste nun von der überschüssigen Stearinsäure vollkommen befreit sein. Sie wurde aber noch mehrmals in kochendem Alkohol gelöst und durch wenig Wasser gefällt, um das stearinsaure Natron vollkommen zu entfernen. Der so dargestellte Aether schmolz bei 33,7° C. und bildete beim Erkalten eine auf der Oberfläche und im Bruch krystallinisch erscheinende

Masse, die anfangs weich war, bald aber hart und spröde wurde.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist nach meinen Analysen folgende:

	I.	II.	III.	Berechn.	
Kohlenstoff	76,72	76,39	76,66	76,92	40 C
Wasserstoff	12,83	12,82	12,86	12,82	40 H
Sauerstoff	10,45	10,79	10,48	10,26	4 O
	100,00	100,00	100,00	100,00	

Palmitinsäure.

Diese Säure ist in den Verseifungsprodukten der meisten Fette in grösserer oder geringerer Menge vorhanden. In allen den Fetten, in denen man bis zu meinen Untersuchungen der Fette die Gegenwart der Margarinsäure annahm, ist sie enthalten. Sie entsteht bei der Einwirkung des Kalihydrats in der Hitze auf Oelsäure, wobei nach Varrentrapp*) eine eigene Säure, die Olidinsäure entstehen sollte. Diese ist nichts anderes, als Palmitinsäure.

Die Palmitinsäure kann am besten aus dem Wallrath, oder aus der Butter gewonnen werden, oder überhaupt aus jedem Fett, welches bei der Verseifung zwar reichliche Mengen fester fetter Säuren liefert, deren Verseifungsprodukte jedoch nur geringe Mengen Stearinsäure oder überhaupt von fetten Säuren enthalten, deren Kohlenstoffgehalt grösser ist, als die der Palmitinsäure. Zu diesen Fetten gehört nach Maskelyne**) namentlich das Fett der *Stillingia sebifera*. Wendet man die Butter zur Gewinnung von Palmitinsäure an, so kann man durch Zersetzung der Butterseife durch Säuren in einem Destillationsapparate die mit den Wasserdämpfen flüchtigen Säuren abscheiden. Den Wallrath verseift man am besten durch anhaltendes Kochen mit einer Lösung von kaustischem Kali in Alkohol, welche nur etwa den 6ten bis 7ten Theil des Gewichts des Wallraths an Kalihydrat enthält. Die erhaltene Lösung fällt man dann durch Zusatz von concentrirter Chlorbarium-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 210.

**) *Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VIII, p. 1.*

lösung und kocht den Niederschlag anhaltend mit Alkohol, endlich mit Aether aus, um die Aethalkörper und den etwa noch unzersetzten Wallrath zu extrahiren. Das nun rückständige Barytsalz wird mit verdünnter Salzsäure so lange gekocht, bis die fette Säure als vollständig klare Flüssigkeit auf der kochenden verdünnten Salzsäure schwimmt. Aus dieser Säure kann dann endlich die reine Palmitinsäure auf dieselbe Weise gewonnen werden, wie die Stearinsäure aus dem aus Hammeltalg durch Verseifung erhaltenen Säuregemisch.

Will man dagegen die Palmitinsäure aus irgend einem der daran reichen Glycerinfette darstellen, so verfährt man genau so, wie bei der Darstellung der Stearinsäure.

Findet man, dass die Säure selbst nach sehr häufig wiederholtem Umkrystallisiren nicht zu dem Schmelzpunkt von 62° C. gebracht werden kann, so ist dies durch die Gegenwart einer unerwartet grossen Menge einer an Kohlenstoff reicheren Säure als die Palmitinsäure veranlasst. In diesem Falle muss man die ganze Menge der fetten Säure in so viel Alkohol lösen, dass beim Erkalten nichts davon herauskrystallisirt, die Lösung zwei oder drei Mal durch eine etwa nur den dreissigsten Theil der fetten Säure betragende Menge essigsaurer Magnesia fällen und die nach einander erzeugten Niederschläge durch Filtration und Auspressen von der Flüssigkeit trennen. Diese wird endlich heiss mit so viel heissem Wasser verdünnt, dass beim Erkalten sich der grösste Theil der fetten Säure abscheiden muss. Man trennt sie von der Flüssigkeit und beginnt nun von Neuem das Umkrystallisiren aus Alkohol, was man so lange fortsetzt, bis der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz bei 62° C. liegt.

Die Palmitinsäure ist in dem äussern Ansehen von der Stearinsäure nicht zu unterscheiden, weder im flüssigen Zustande, noch wenn sie wieder erstarrt ist. Nur erscheint sie gemeiniglich auf der Oberfläche etwas mehr blumig, etwa wie das Eis an den Fensterscheiben im Winter. Auf dem Bruch erscheint sie genau wie die Stearinsäure blätterig krystallinisch. In Wasser ist sie ebenfalls unlöslich. *Sie unterscheidet sich* aber von der Stearinsäure durch

den Schmelzpunkt, der, wie schon erwähnt bei 62° C. liegt. Scheidet sie sich aus der alkoholischen Lösung ab, so bildet sie kleine Schüppchen, die vollkommen weiss sind, und sich in kaltem Alkohol schwer, in heissem in allen Verhältnissen lösen.

Die Analysen der Palmitinsäure, die ich ausgeführt habe, haben zu folgenden Zahlen geführt:

	Aus Menschenfett.			Aus Hammeltalg.		Aus Rindstalg.	
	I.	II.	III.	I.	II.	I.	II.
Kohlenstoff	74,85	74,88	74,95	74,70	74,87	75,00	74,95
Wasserstoff	12,50	12,51	12,53	12,50	12,52	12,71	12,60
Sauerstoff	12,65	12,61	12,52	12,80	12,61	12,29	12,45
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	Aus Butter.		Aus Wallrath.		Berechn.	
	I.	II.	I.	II.		
Kohlenstoff	74,69	74,74	74,97	74,77	75,00	32 C
Wasserstoff	12,48	12,50	12,67	12,53	12,50	32 H
Sauerstoff	12,83	12,76	12,36	12,70	12,50	4 O
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

Zur Darstellung der Verbindungen der Palmitinsäure dient dieselbe Methode, welche ich weiter oben zur Darstellung der Verbindungen der Stearinsäure mit Basen angewendet habe.

Palmitinsaures Natron.

Diese Verbindung bildet, wenn sie sich aus ihrer alkoholischen Lösung abscheidet, eine gallertartige Masse, die aber nach längerem Stehen, wenigstens wenn eine hinreichende Menge Alkohol zugegen ist, sich in blättrige Kryställchen umändert. Im trocknen Zustande ist sie vollkommen farblos. Bei der Analyse derselben fand ich folgende Zahlen:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	68,67	69,06	32 C
Wasserstoff	—	11,15	11,15	31 H
Sauerstoff	—	9,15	8,64	3 O
Natron	11,08	11,03	11,15	1 Na
		100,00	100,00	

Palmitinsaure Magnesia.

Diese Verbindung bildet einen schneeweissen, höchst lockeren, krystallinischen Niederschlag, der in kochendem Alkohol löslich ist, beim Erkalten der Lösung sich aber fast vollständig wieder abscheidet. Sie krystallisirt hiebei in kleinen, mikroskopischen, rechtwinkligen Blättchen. In höherer Temperatur schmilzt sie, ohne sich zu zersetzen. Ihr Schmelzpunkt liegt etwa bei 120° C.

Bei der Analyse dieser Verbindung fand ich folgende Zahlen:

	Aus Rindstalg.		Aus Hammeltalg.			
	I.	II.	III.	IV.	Berechn.	
Kohlenstoff	—	71,27	—	—	71,91	32 C
Wasserstoff	—	11,61	—	—	11,61	31 H
Sauerstoff	—	9,43	—	—	8,99	3 O
Magnesia	7,62	7,69	7,58	7,55	7,49	1 Ṁg
		100,00			100,00	

Palmitinsaure Baryterde

ist ein weisses, krystallinisches Pulver, das sich durch seinen Perlmutterglanz auszeichnet. Betrachtet man sie mittelst des Mikroskops, so erkennt man ähnliche krystallinische Blättchen, wie sie das Magnesiasalz bildet. In der Hitze zersetzt sich diese Verbindung, bevor sie schmilzt.

	Aus Rindstalg.		Aus Hammeltalg.		
	I.	II.	III.	Berechn.	
Kohlenstoff	—	59,04	—	59,37	32 C
Wasserstoff	—	9,74	—	9,59	31 H
Sauerstoff	—	7,45	—	7,42	3 O
Baryterde	23,77	23,77	23,53	23,62	1 Ḃa
		100,00		100,00	

Palmitinsaures Bleioxyd.

Diese Verbindung ist ein schneeweisses Pulver, das unter dem Mikroskop betrachtet aus kleinen Schüppchen zu bestehen scheint. Bei einer Temperatur zwischen 110°

und 120° C. schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, undurchsichtigen, gänzlich unkrystallinischen Masse.

Aus den Analysen dieser Verbindung ergiebt sich folgende Zusammensetzung derselben.

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	53,57	53,54	32 C
Wasserstoff	—	8,62	8,65	31 H
Sauerstoff	—	8,87	8,92	4 O
Blei	29,02	28,94	28,89	1 Pb
		100,00	100,00	

Palmitinsaures Kupferoxyd.

Dieses palmitinsaure Salz bildet ein hell grünlichblaues, sehr lockeres Pulver, das aus sehr kleinen, nur durch das Mikroskop erkennbaren Blättchen besteht. Beim allmählichen Erhitzen schmilzt es zu einer grünen Flüssigkeit, die sich bei nur wenig höherer Temperatur zersetzt.

Die Resultate der Analysen führen zu folgender Zusammensetzung des palmitinsauren Kupferoxyds:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	66,65	66,98	32 C
Wasserstoff	—	10,78	10,82	31 H
Sauerstoff	—	8,42	8,37	3 O
Kupferoxyd	13,92	14,15	13,83	1 Ċu
		100,00	100,00	

Palmitinsaures Silberoxyd.

Diese Verbindung ist ein selbst unter dem Mikroskope gänzlich amorph erscheinendes, weisses, meist ein wenig ins Graue ziehendes, höchst voluminöses und leichtes Pulver, das sich selbst im Tageslicht nicht schwärzt. Getrocknet erscheint es als ein voluminöses, lockeres, leicht zu kleinen Häufchen zusammenballendes Pulver.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist folgende.

	Aus Rindstalg. I.	II.	Aus Hammeltalg. III.	Berechn.	
Kohlenstoff	—	52,71	—	52,89	32 C
Wasserstoff	—	8,53	—	8,54	31 H
Sauerstoff	—	9,02	—	8,82	4 O
Silber	29,79	29,74	29,72	29,72	1 Ag
		100,00		100,00	

Palmitinsaures Aethyloxyd.

Diese Verbindung erhält man genau in derselben Weise rein, wie die entsprechende Verbindung der Stearinsäure. Das palmitinsaure Aethyloxyd schmilzt bei 24,2° C., wird also flüssig, wenn man es in die Hand nimmt, und erstarrt beim Erkalten zu einer blätterig krystallinischen Masse. Wenn es sich aus einer verdünnten alkoholischen Lösung bei einer Temperatur von 5° bis 10° C. abscheidet, so schiesst es in langen flachen Nadeln an. Ich habe letztere von einer Länge von vier Linien gesehen.

Bei der Analyse des Palmitinsäureäthers erhielt ich folgende Resultate:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	76,06	75,91	76,06	36 C
Wasserstoff	12,73	12,66	12,68	36 H
Sauerstoff	11,21	11,43	11,26	4 O
	100,00	100,00	100,00	

Myristinsäure.

Diese Säure im reinen Zustande darzustellen, hat viel grössere Schwierigkeiten, als die Stearinsäure und Palmitinsäure. Indessen würde es leicht gelingen, sie aus solchen Fetten rein zu gewinnen, welche bei ihrer Verseifung ein Gemisch fetter Säuren liefern, in welchem die Myristinsäure in reichlicher Menge enthalten ist, die mehr Kohlenstoff als sie enthaltenden Säuren aber entweder ganz fehlen, oder doch nur in sehr geringer Menge vorkommen. Man könnte sich dazu derselben Methode bedienen, wie die, welche zur Darstellung der Stearinsäure dient. Leider ist aber bis jetzt ein solches Fett noch nicht bekannt. Vielleicht besitzt die Muskatbutter eine solche Zusammensetzung, aus der Playfair*) zuerst eine freilich noch unreine Myristin-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII, S. 152.

säure dargestellt hat, oder das Fett der *Myristica Otoba*, das nach Uricoechea*) bei der Verseifung eine fette Säure giebt, die mit essigsaurer Magnesia partiell gefällt schon in dem ersten Präcipitat fast reine Myristinsäure liefern soll. Ob dies richtig ist, muss jedoch erst durch genauere Versuche ermittelt werden.

Deshalb kann bis jetzt nur die Methode mit Sicherheit zur Gewinnung reiner Myristinsäure führen, welche ich bei den Untersuchungen der Butter und des Wallraths angewendet habe, die jedoch sehr umständlich ist. Am bequemsten wäre es, dazu die Butter zu wählen, wenn sie mehr dieser Säure enthielte. Man müsste das durch Verseifung derselben entstehende Säuregemisch, welches durch Kochen mit Wasser in einem Destillationsapparate von den mit den Wasserdämpfen flüchtigen Säuren befreit ist, nachdem man die Oelsäure nach der schon oben angegebenen Methode abgeschieden hat, der Eingangs dieses Aufsatzes beschriebenen Methode der partiellen Fällung unterwerfen, und diejenigen Portionen zur Umkrystallisation auswählen, welche zuletzt durch essigsaure Magnesia und essigsaure Baryterde abgeschieden worden sind. Diese enthalten wesentlich die Myristinsäure. Durch Umkrystallisiren dieser letzten Portionen aus Alkohol würde man die Myristinsäure erhalten. Soll aber dieser Versuch gelingen, so muss man, da eben die Menge des in der Butter enthaltenen Myristins nur gering ist, mindestens 10 Pfund Butter zu demselben verwenden, und dann die letzten Portionen der Fällung, welche einen unter 50° C. liegenden Schmelzpunkt haben, noch einmal waschen und von Neuem derselben Fällungsmethode unterwerfen. Erleichtern kann man sich dadurch die Arbeit, dass man das von der Oelsäure befreite Gemisch der festen fetten Säuren so lange aus Alkohol umkrystallisirt, bis die abgeschiedene Substanz endlich einen Schmelzpunkt von 56° — 57° C. besitzt und nur die abgepressten alkoholischen Lösungen, welche dann fast alle, ja vielleicht wirklich alle Myristinsäure enthalten müssen, der partiellen Fällung unterwirft. Wenn man so

---

*) *Ann. d. Chem.* u. Pharm. Bd. XCI, S. 369.

verfährt, so wird man wahrscheinlich der Wiederholung der partiellen Fällung überhoben sein. Die zuletzt abgeschiedenen Portionen werden durch Umkrystallisiren freilich nur eine kleine Menge reine Myristinsäure liefern, die sich durch ihren Schmelzpunkt von 53,8° C. kenntlich macht.

Der Wallrath enthält etwas mehr Myristinsäure. Aus den Verseifungsprodukten desselben kann man daher diese Säure leichter und zwar vollkommen nach der so eben beschriebenen Methode erhalten. Die zuletzt durch essigsaure Magnesia gefällten Säureportionen liefern sie durch Umkrystallisation mittelst Alkohol. Allein auch hierzu bedarf man einer bedeutenden Menge Wallrath, und aus diesem die fetten Säuren von dem Aethal rein abzuscheiden, ist eine sehr umständliche Arbeit. Es wäre daher eine recht verdienstliche Arbeit, wenn man ein Fett aufzufinden suchte, in deren Verseifungsprodukten die Mysistinsäure diejenige wäre, welche die grösste Menge Kohlenstoff enthielte.

Die Myristinsäure ist dem Ansehen nach weder im flüssigen noch im festen Zustande von der Stearinsäure und Palmitinsäure zu unterscheiden. Namentlich kommt Letztere darin aufs vollkommenste mit ihr überein.

Sie ist wie jene beiden Säuren in Wasser vollkommen unlöslich, löst sich dagegen in heissem Alkohol in allen Verhältnissen und scheidet sich beim Erkalten der Lösung, namentlich, wenn sie hinreichend verdünnt ist, zum grossen Theil in perlmutterglänzenden Blättchen wieder aus. In kaltem Alkohol löst sie sich nicht ganz leicht, indessen doch wesentlich leichter, als die Palmitinsäure. Ihr Schmelzpunkt liegt, wie schon erwähnt, bei 53,8° C., ist also bedeutend niedriger, als der der Palmitinsäure.

Die Analysen, welche ich von dieser Säure ausgeführt habe, führen zu folgenden Zahlen:

	Aus Wallrath.		Aus Butter.					
	I.	II.	I.	II.	III.	IV.*)	Berechn.	
Kohlenstoff	73,38	73,30	73,55	73,43	73,71	73,64	73,69	28 C
Wasserstoff	12,28	12,26	12,28	12,25	12,28	12,24	12,28	28 H
Sauerstoff	14,34	14,44	14,17	14,32	14,01	14,12	14,04	4 O
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

Ueber die Verbindungen der Myristinsäure, die ich genau eben so wie die stearinsauren und palmitinsauren Salze im reinen Zustande dargestellt habe, kann ich Folgendes mittheilen:

Myristinsaures Silberoxyd.

Diese Substanz ist ein schneeweisses, am Licht sich nur sehr wenig graulich färbendes, sehr voluminöses, selbst mit dem Mikroskop betrachtet nicht krystallinisch erscheinendes Pulver, welches schon an der Luft getrocknet alles hygroskopische Wasser abgiebt, und bis über den Kochpunkt des Wassers erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Bei stärkerer Hitze zersetzt es sich, noch ehe es schmilzt.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist folgende:

Kohlenstoff	—	49,82	50,15	28 C
Wasserstoff	—	8,03	8,06	27 H
Sauerstoff	—	9,93	9,55	4 O
Silber	32,21	32,22	32,24	1 Ag
		100,00	100,00	

Myristinsaures Bleioxyd.

Dieses Salz stellt ein schneeweisses, sehr lockeres, selbst unter dem Mikroskop nicht krystallinisch erscheinendes Pulver dar, welches ungefähr zwischen 110° und 120° zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten zu einer weissen, undurchsichtigen, nicht krystallinischen Masse gesteht. Bei höherer Temperatur brennt und schwärzt es sich und scheidet unter Entwickelung brennbarer Gase metallisches Blei aus.

---

*) Die aus der Butter dargestellte Säure war noch nicht rein, sie enthielt noch Palmitinsäure; dem entsprechend lag der Schmelzpunkt der zu den ersten beiden Analysen angewendeten Säure bei 45°, der der beiden andern bei 48° C.

Die Analyse dieser Verbindung führte zu folgenden Zahlen:

	I.	II.	Berechnet.		
Kohlenstoff	—	50,65	50,82	28	C
Wasserstoff	—	8,16	8,16	27	H
Sauerstoff	—	9,95	9,68	4	O
Blei	31,30	31,24	31,34	1	Pb
		100,00	100,00		

Myristinsaures Kupferoxyd

ist ein bläulichgrünes, sehr lockeres und voluminöses Pulver, welches unter dem Mikroskop als aus kleinen, äusserst feinen Nädelchen bestehend erscheint und bei einer Temperatur, die den Kochpunkt des Wassers etwas übersteigt, sich dunkler blaugrün färbt und zusammensintert, ohne grade zu schmelzen. Bei noch höherer Temperatur wird es unter Abscheidung von metallischem Kupfer zersetzt.

Dieses Salz besteht aus:

	I.	II.	III.	Berechn.		
Kohlenstoff	—	64,65	64,93	64,97	28	C
Wasserstoff	—	10,43	10,49	10,44	27	H
Sauerstoff	—	9,42	9,17	9,28	3	O
Kupferoxyd	15,24	15,50	15,41	15,31	1	$\dot{Cu}$
		100,00	100,00	100,00		

Myristinsaure Baryterde.

Dieses Salz ist ein weisses, perlmutterartig glänzendes, sehr leichtes, krystallinisches Pulver, welches in höherer Temperatur zersetzt wird, bevor es schmilzt. Es erscheint unter dem Mikroskop aus lauter äusserst dünnen Blättchen zusammengesetzt, deren Form nicht deutlich erkennbar ist.

Die Analyse dieser Verbindung führte zu folgenden Zahlen:

	I.	II.	Berechnet.		
Kohlenstoff	—	56,92	56,85	28	C
Wasserstoff	—	9,10	9,14	27	H
Sauerstoff	—	8,40	8,12	3	O
Baryterde	25,72	25,58	25,89	1	$\dot{Ba}$
		100,00	100,00		

Myristinsaure Magnesia

ist ein äusserst lockeres Pulver, welches mit Hülfe des Mikroskops als aus äusserst kleinen Nädelchen bestehend erscheint. Bei einer Temperatur, die den Kochpunkt des Wassers etwas übersteigt, sintert es allmählich zusammen und wird bei 140° C. in eine durchsichtige, farblose, aber nicht flüssige Masse umgewandelt. Bei 150° C. wird es etwas fliessender, ohne dass jedoch die einzelnen Tröpfchen leicht zusammenfliessen. Bei noch verstärkterer Hitze wird es zersetzt. Diese Verbindung enthält noch Wasser, selbst wenn sie mehre Wochen der Luft ausgesetzt war. Bei einem Versuch verloren 0,7025 Grm. derselben, als sie bis 140° C. erhitzt wurden, 0,0673 Grm., in dem zweiten 0,2381 Grm. 0,0226 Grm. Wasser. Hiernach enthält die myristinsaure Magnesia 9,58 und 9,49, im Mittel 9,54 p. C. Wasser.

Die Analysen des bei 140° C. getrockneten Salzes führten zu folgenden Zahlen:

	I.	II.	III.	Berechnet.		
Kohlenstoff	—	70,11	69,86	70,29	28	C
Wasserstoff	—	—	11,27	11,30	27	H
Sauerstoff	—	—	10,52	10,04	3	O
Magnesia	8,26	8,48	8,35	8,37	1	Ṁg
			100,00	100,00		

Demnach kann die Zusammensetzung der myristinsauren Magnesia durch die Formel $C_{28}H_{27}O_3 + MgO$ ausgedrückt werden. Der Wassergehalt derselben beträgt drei Atome. Die Formel $C_{28}H_{27}O_3 + MgO + 3HO$ erfordert einen Gehalt von 10,15 p. C. Wasser.

Myristinsaures Aethyloxyd.

Diese Aetherart ist vollkommen farblos und bei gewöhnlicher Zimmertemperatur flüssig, gesteht aber bei stärkerer Abkühlung zu einer schön krystallisirten Masse. Lässt man sie auf verdünntem Alkohol schwimmen und setzt sie dann einer sehr allmählich abnehmenden Temperatur aus, so krystallisirt sie oft in sehr schönen grossen

Krystallen, die man nicht leicht genau untersuchen kann, weil sie bei der geringsten Temperaturerhöhung, selbst schon durch die vom Beobachter selbst ausstrahlende Wärme flüssig werden, oder wenigstens die scharfen Kanten oder Ecken verlieren. In heissem Alkohol ist diese Verbindung sehr leicht löslich.

Bei der Analyse dieser Substanz erhielt ich folgende Zahlen:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	74,85	74,80	75,00	32 C
Wasserstoff	12,52	12,49	12,50	32 H
Sauerstoff	12,63	12,71	12,50	4 O
	100,00	100,00	100,00	

Sie besteht demnach aus $C_{28}H_{27}O_3 + C_4H_5O$.

Laurinsäure (Laurostearinsäure, Pichurimtalgsäure.)

Diese Säure kann viel weniger leicht aus dem Wallrath, dem einzigen Körper, worin ich sie beobachtet habe, im reinen Zustande gewonnen werden, als die Stearinsäure und Palmitinsäure, und selbst als die Myristinsäure. Folgende Methode kann dazu angewendet werden:

Das aus dem Wallrath durch Verseifung erhaltene und nach der schon im Eingang beschriebenen Methode vom Aethal befreite Gemisch fetter Säuren wird in etwa dem zehnfachen Gewicht heissen Alkohols gelöst und die Lösung im Keller der allmählichen Erkaltung überlassen. Bei der Kellertemperatur bleibt die ganze Menge der Laurostearinsäure gelöst. Man presst die Flüssigkeit mit Hülfe einer kräftigen Presse von der fest gewordenen Säure ab und filtrirt sie. Die erhaltene Lösung verdünnt man noch mit dem gleichen Volum kochenden Alkohols und vermischt sie, nachdem man sie ammoniakalisch gemacht hat, mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurer Magnesia im Ueberschuss. Nach dem Erkalten der Mischung presst man den erhaltenen Niederschlag aus. In der davon abgepressten Flüssigkeit findet sich die Laurinsäure, aber immer noch mit Myristinsäure und auch wohl etwas Palmitinsäure verunreinigt. Um sie davon zu befreien, destillirt man den Alkohol ab und scheidet die Säure durch

Kochen mit verdünnter Salzsäure wieder aus. Man löst sie darauf von Neuem in so viel Alkohol, dass sie beim Erkalten gelöst bleibt und fällt die Lösung nun so oft mit etwa dem zwölften Theil des Gewichts der fetten Säure an essigsaurer Baryterde, die man vorher in möglichst wenig Wasser gelöst hat, als dadurch noch beim Erkalten ein Niederschlag entsteht. Die zuletzt erhaltenen Niederschläge müssen die Laurinsäure enthalten. Man kocht sie einzeln mit verdünnter Salzsäure, bis die Säure vollkommen klar abgeschieden ist und krystallisirt diejenigen der erhaltenen Säureportionen, deren Schmelzpunkt über 36° C. liegt, jede für sich aus der Lösung in verdünntem Alkohol so lange nur, bis ihr Schmelzpunkt auf 43,6° C. gestiegen ist, bei welcher Temperatur die Laurinsäure schmilzt. Mischt man die Portionen zusammen, um sie gleichzeitig umzukrystallisiren, so verliert man den Vortheil, die zuletzt abgeschiedenen Portionen, in welchen die Laurinsäure am reinsten enthalten ist, durch wenige Krystallisationen in die reine Säure überzuführen. Man erhält auf diese Weise die reine Laurinsäure in geringerer Menge, als wenn man die von mir gegebene Vorschrift befolgt.

Nach dieser Methode erhält man die Laurinsäure aus den Verseifungsprodukten aller der Fette, welche sie in hinreichender Menge enthalten, vorausgesetzt, dass man die Oelsäure aus denselben zuvor abgeschieden hat. Nach den Untersuchungen von Marsson*) möchte das Fett der Lorbeeren die Säure in reichlichster Menge und um so leichter rein liefern können; da es keine oder nur Spuren mehr Kohlenstoff als sie enthaltender Säuren zu enthalten scheint. Auch die fette Säure aus dem Cocosnussöl enthält sie nach Görgey's**) Untersuchung in bedeutender Menge, freilich noch mit Palmitinsäure etc. vermischt. Eben so das Fett der Pichurimbohnen nach Sthamer's***) Untersuchung.

Die Laurinsäure ist im reinen Zustande in ihrem An-

---

*) [illegible]em. u. Pharm. Bd. XLI, S. 329.
**) [illegible] LXVI, S. 290.
***) [illegible] LIII, S. 393.

sehen von der Stearinsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure durchaus nicht, weder im flüssigen Zustande noch nach dem Erstarren, zu unterscheiden. Selbst auf dem Bruch besitzt sie dasselbe blättrige Gefüge, wie jene. Sie ist wie jene in Wasser vollkommen unlöslich, löst sich dagegen in heissem Alkohol in allen Verhältnissen. Sie ist aber auch in kaltem Alkohol noch leicht löslich, so dass starker Alkohol in der Kälte eine bedeutende Menge derselben aufnimmt. Ja bei der gewöhnlichen Zimmertemperatur ist sie immer noch in allen Verhältnissen darin löslich. Sie kann daher nur durch Erkalten der Lösung in Alkohol bis 0° C. mit Vortheil umkrystallisirt werden. Ihr Schmelzpunkt liegt, wie schon erwähnt, bei 43,6° C.

Durch die analytische Untersuchung der reinen Laurinsäure bin ich zu folgenden Zahlen gelangt:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	71,98	71,84	72,00	24 C
Wasserstoff	12,03	11,94	12,00	24 H
Sauerstoff	15,99	16,22	16,00	4 O
	100,00	100,00	100,00	

Wegen der geringen Menge der mir zu Gebote stehenden reinen Säure habe ich nur wenige Verbindungen der Laurinsäure darstellen können, wozu ich mich derselben Metkode bediente, mit Hülfe welcher ich die stearin-, palmitin- und myristinsauren Salze erhielt. Die Untersuchung derselben hat Folgendes ergeben.

Laurinsaures Silberoxyd.

Diese Verbindung gleicht auf den ersten Blick vollkommen dem entsprechenden myristinsauren Salze. Mittelst des Mikroskops überzeugt man sich aber leicht, dass sie aus äusserst kleinen und feinen Nädelchen besteht. Sie ist schneeweiss, färbt sich am Licht kaum merklich grau und zersetzt sich in der Hitze, bevor sie schmilzt.

Bei ihrer Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	Berechn.	
Kohlenstoff	—	—	46,69	46,91	24 C
Wasserstoff	—	7,47	7,49	7,49	23 H
Sauerstoff	—	—	10,55	10,42	4 O
Silber	35,14	35,29	35,27	35,18	1 Ag
			100,00	100,00	

Laurinsaures Bleioxyd.

Dieser Körper verhält sich ganz wie das entsprechende myristinsaure Salz. Er ist ein schneeweisses, sehr lockeres, auch mit dem Mikroskop betrachtet vollkommen unkrystallinisch erscheinendes, bei 110°—120° schmelzendes Pulver. Wenn es im geschmolzenen Zustande der Erkaltung überlassen wird, so erstarrt es zu einer opaken, unkrystallinischen Masse.

Durch die Analyse dieser Verbindung habe ich folgende Zusammensetzung derselben ermittelt:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	47,03	47,59	24 C
Wasserstoff	—	7,59	7,60	23 H
Sauerstoff	—	10,79	10,57	4 O
Blei	34,40	34,59	34,24	1 Pb
		100,00	100,00	

Laurinsaure Baryterde.

Auch diese Verbindung verhält sich dem entsprechenden myristinsauren Salze ganz analog. Sie bildet ein feines, leichtes, weisses, perlmutterartig glänzendes Pulver, welches sich in höherer Temperatur zersetzt, bevor es schmilzt. Unter dem Mikroskop betrachtet stellt es äusserst dünne Blättchen dar, an denen man keine bestimmte Form erkennen kann. Sie besteht aus:

	I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	53,65	53,83	24 C
Wasserstoff	—	8,60	8,60	23 H
Sauerstoff	—	9,54	8,97	3 O
Baryterde	28,52	28,21	28,60	1 $\dot{B}a$
		100,00	100,00	

Die Resultate, welche die sämmtlichen in dem Obigen enthaltenen Untersuchungen ergeben haben, lehren, dass keins der Fette, welches mit vollkommeneren Hülfsmitteln, als die bis zu meinen Arbeiten bekannten, analysirt worden ist, bei ihrer Verseifung eine Säure erzeugt, welche, der Fettsäurereihe angehörend, d. h. der Formel $C_nH_{n-1}O_3 + HO$ gemäss zusammengesetzt, eine nicht durch vier *theilbare Kohlenstoff*atomanzahl enthielte. Dies hat mich

veranlasst, anzunehmen, dass das Gesetz für die Fette allgemein gelte, dass keins derselben bei der Verseifung zur Bildung einer Säure der Fettsäurereihe Anlass gäbe, deren Kohlenstoffatomenzahl nicht durch vier theilbar ist. Dieses Gesetz ist zuerst von Lerch für die flüchtigen Säuren der Butter, dann von Görgey für die Säuren des Cocosnussöls aufgestellt worden. Ich habe seine Geltung für die Säuren des Menschenfetts, des Hammel- und Rindstalgs, der Butter und des Wallraths nachgewiesen.

Daher schloss ich, dass alle die aus Fetten stammenden Säuren, denen man Formeln beigelegt hat, in denen dieses Gesetz nicht aufrecht erhalten ist, noch Mischungen von mindestens zwei Säuren der Fettsäurereihe gewesen seien und war dazu um so mehr berechtigt, als meine Untersuchungen die Gemengtheit mehrer solcher Säuren dargethan haben.

Zu diesen Säuren gehört auch Chevreul's Phocensäure, welche nach Dumas nichts anderes als Valeriansäure sein soll, was er jedoch nur daraus schloss, dass Chevreul*) sie für identisch hielt mit der von ihm aus den Beeren von *Viburnum Opulus* gewonnenen flüchtigen Säure, und L. v. Moro darthat, dass die aus der Rinde dieser Pflanze erhaltene flüchtige Säure mit der Valeriansäure identisch ist, und dass die Resultate von Chevreul's Analyse der Phocensäure mit der Zusammensetzung der Valeriansäure, wenn auch nur unvollkommen, übereinstimmen. Ich habe daher den Zweifel ausgesprochen, ob nicht die Phocensäure auch noch ein Gemisch sei, nämlich von Buttersäure und von Capronsäure.

In neuester Zeit hat Berthelot**) die Ansicht, dass das Fett der Delphine wirklich ein Glycerinfett enthalte, das bei seiner Verseifung Valeriansäure liefere, durch Versuche zu befestigen und damit die Allgemeinheit des Gesetzes über die Zusammensetzung der Fette, welches oben auseinandergesetzt ist, in Frage zu stellen gesucht. Allerdings fand er die physikalischen Eigenschaften der daraus

---

*) *Journ. de Pharm. et de Chim. T. XXVII, p. 34.*

**) *Dies. Journ. LXIV, 495.*

gewonnenen flüchtigen Säure und des daraus erzeugten Aethers mit denen der Valeriansäure und des valeriansauren Aethyloxyds ausserordentlich nahe übereinstimmend, so wie auch die Zusammensetzung der Aethyloxydverbindungen. Da jedoch die Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure, wie auch ihre Verbindungen sich in ihren physikalischen Eigenschaften sehr nahe stehen, und zwar so, dass die Valeriansäure zwischen beiden die Mitte einnimmt, so ist es sehr möglich, dass ein Gemisch von Buttersäure und Capronsäure durch die von Berthelot angewendeten Mittel nicht von der Valeriansäure unterschieden werden kann. Das Mengenverhältniss der Elemente in einem Gemisch gleicher Aequivalente buttersauren und capronsauren Aethyloxyds ist natürlich ganz dasselbe, wie in dem valeriansauren Aethyloxyd.

Allerdings wird es durch diese Versuche von Berthelot immer wahrscheinlicher, dass die Phocensäure mit der Valeriansäure identisch ist. Es ist nur zu bedauern, dass Berthelot die einzige sichere Methode, um die Frage, die er sich vorgelegt hatte, zu entscheiden, nicht angewendet hat, nämlich die von Liebig vorgeschlagene Methode der Trennung der flüchtigen Säuren durch partielles Sättigen derselben mit einem Alkali und Abdestilliren desjenigen Theils derselben, der sich nicht mit dem Alkali verbunden hat.

Sollte es sich aber auch durch diesen Versuch herausstellen, dass bei dem Delphinfett eine Ausnahme von dem oben aufgestellten Gesetze stattfinde, so wird dies eben eine Ausnahme von der Regel sein. Jedenfalls würde dasselbe für die festen fetten Säuren immer noch vollkommen allgemeine Geltung haben können.

Damit will ich aber nicht sagen, dass überhaupt solche feste fette Säuren nicht existiren könnten, deren Kohlenstoffatomanzahl nicht durch vier theilbar sei. Im Gegentheil beabsichtige ich, in nächster Zeit Versuche anzustellen, um ein oder das andere derartige Glied der Fettsäurereihe künstlich zu erzeugen.

Stearin.

Als ich meine Arbeiten über die thierischen Fette begann, hatte ich gehofft, durch Umkrystallisiren derselben aus der ätherischen Lösung endlich chemisch reine Fette abzuscheiden, wie man nach Lecanu aus dem Hammelfett nach dieser Methode reines Stearin erhalten sollte. Allein diese Hoffnung musste ich bald aufgeben, ich musste mich sogar überzeugen, dass das nach Lecanu's Methode gewonnene Stearin immer noch nicht rein ist. Denn wenn es verseift wird, so liefert es nach Zersetzung der entstandenen Seife durch Kochen mit verdünnter Salzsäure eine Säure, deren Schmelzpunkt weit unter dem der Stearinsäure liegt. Später hat auch Patrick Duffy*) nachgewiesen, dass das nach Lecanu's Methode gewonnene Stearin, dessen Schmelzpunkt um 62° C. liegt, durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus sehr viel Aether in einen Stoff von viel höherem Schmelzpunkt übergeführt werden kann. Das bei 62° C. schmelzende Stearin liefert bei der Verseifung eine Säure, deren Schmelzpunkt bei 64° C. liegt.

Eben so wenig gelang es mir, aus dem Menschenfett ein reines Fett zu erhalten. Die Analysen des so gewonnenen Fetts, so wie des vermeintlichen reinen, bei 62° C. schmelzenden Stearins will ich daher hier nicht anführen.

Bei der Untersuchung des Schmelzpunkts des bei 62° C. schmelzenden Stearins beobachtete ich eine Erscheinung, die bis dahin nicht bekannt war. Wenn man es nämlich in ein Capillarrohr einschliesst, so wird es schon bei 51° bis 52° C. vollkommen durchsichtig, trübt sich aber wieder bei Steigung der Temperatur, und wird endlich nochmals durchsichtig. Ich glaubte damals, das erste Durchsichtigwerden sei mit keinem wahren Schmelzen verbunden, weil, wenn man ein dünnes Blättchen des Stearins in Wasser taucht, dessen Temperatur einige und 50° C. beträgt, zwar ein Durchsichtigwerden beobachtet wird, aber die Masse

*) *Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. V, p. 197.*

nicht in einen Tropfen zusammenfliesst. Später hat Patrick Duffy diese Erscheinung ebenfalls beobachtet und zugleich behauptet, dass bei der Temperatur von einigen 50 Graden doch eine wahre Schmelzung des Stearins stattfinde. Ich habe mich neuerdings davon überzeugt, dass dieses in der That richtig ist, und dass ein Stearinblättchen, wenn es nur hinreichend dünn ist, wirklich in Wasser von 52° C. flüssig wird.

P. Duffy erklärt diese Erscheinung für die Folge der Bildung verschiedener isomerer Modificationen des Stearins. Allein da man bis dahin noch nicht chemisch reines Stearin dargestellt hatte, so konnte sie auch eben durch die Gemischtheit veranlasst sein, und es entsteht daher zunächst die Frage, ob auch chemisch reines Stearin diese Erscheinung zeigt. Da man aus thierischen Fetten das Stearin nicht in reinem Zustande gewinnen kann, so benutzte ich die Methode von Berthelot*), es aus der reinen Stearinsäure und Glycerin wieder zusammenzusetzen. Ich erhielt in der That ein Stearin, das bei seiner Verseifung in Glycerin und vollkommen reine Stearinsäure zerfiel, und es gelang mir nun nachzuweisen, dass auch dieses chemisch reine Stearin zwei Schmelzpunkte besitzt, wovon der eine bei 55° C., der andere bei 71,6° C. liegt. Es ist daher auch die Ansicht von P. Duffy als richtig zu betrachten, dass nämlich das Stearin durch eine bestimmte Temperatur in eine andere isomere Modification übergehe, die sich durch einen höheren Schmelzpunkt (71,6° C.) auszeichnet und die entsteht, wenn das Stearin längere Zeit bis etwa 60° C. erhitzt wird. Diese Modification geht aber durch Erhitzung über 71,6° C. in die bei 55° C. schmelzende über.

Dieses chemisch reine Stearin habe ich nun zur Ermittlung seiner Zusammensetzung benutzt, wozu ich mich jedoch nicht der Elementaranalyse bediente, weil diese nicht im Stande ist, das Verhältniss zwischen Stearinsäure und Glycerin auszumitteln. Ich habe vielmehr das Gewicht dieser beiden Zersetzungsprodukte des Stearins, welche aus

---

*) *Journ. de Pharm. T. XXIV, p. 259.*

einer bestimmten Menge desselben bei der Verseifung entstehen, zu ermitteln gesucht.

Bei dieser Untersuchung hat sich herausgestellt, dass aus einem Atom Stearin ein Atom Glycerin und drei Atome Stearinsäure entstehen. Ich fand nämlich folgende Mengen derselben in 100 Theilen des reinen Stearins:

	Gef.	Ber.		
Glycerin	10,22	10,34	1 At. Glycerin	$C_6H_8O_6$
Stearinsäurehydrat	95,50	95,73	3 „ Stearinsäurehydrat	$C_{36}H_{36}O_4$
	105,72	106,07		

Das Stearin ist daher ein Tristearin, d. h. eine Verbindung von zwei Atomen Stearinsäurehydrat mit einem Atom stearinsaurem Lipyloxyd, welches danach aus C_6H_3O besteht, also mit dem Acryloxyd gleich zusammengesetzt ist. Da nun der Körper Lipyloxyd ein rein hypothetischer ist, dagegen das Acryloxyd in Form seines Hydrats nicht allein bekannt ist, sondern auch wirklich als Zersetzungsprodukt der Glycerinfette, nämlich bei der trocknen Destillation, entsteht, so ist es einfacher, dieses in den Fetten präexistirend anzunehmen. Demnach ist das reine Stearin als eine Verbindung von zwei Atomen Stearinsäurehydrat mit einem Atom stearinsaurem Acryloxyd $2(C_{36}H_{35}O_3 + HO) + (C_{36}H_{35}O_3 + C_6H_3O)$ zu betrachten.

Bei Gelegenheit der Bestimmung der Menge des aus dem Stearin entstehenden Glycerins habe ich beobachtet, dass diese Substanz bei der Temperatur des kochenden Wassers etwas flüchtig ist, so dass man es, um genaue Bestimmungen zu erhalten, nur unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure austrocknen darf. Dass dies früher nicht bekannt war, ist die Veranlassung, dass der Gehalt der Fette an Glycerin bisher zu gering angegeben wurde.

II.
Ueber die Hordeinsäure, ein neues Glied der Reihe der Fettsäuren von der Formel $(C_2H_2)_nO_4$.

Von

Friedrich Beckmann.

(Aus dessen an der Kaiserl. Universität zu Dorpat zur Erlangung des Magistergrades der Pharmacie vertheidigter Abhandlung: „Ueber die Fettsäuren von der generellen Formel $(C_2H_2)_nO_4$ u. s. w. Dorpat 1855.“)

Bei Gelegenheit der künstlichen Darstellung der Ameisensäure nach dem von Emmet zuerst angegebenen Verfahren*), nach welchem man Getreidekörner verschiedener Art mit Schwefelsäure ohne Manganhyperoxyd destillirt, beobachtete Professor C. Schmidt das Auftreten einer weissen Substanz als Nebenprodukt, die zwar auch schon von Emmet und Erdmann beobachtet, aber nicht weiter beachtet worden. Dieser Umstand, der uns eine nähere Kenntniss derselben wünschenswerth erscheinen liess, verbunden mit der Aufforderung des Hrn. Professor Schmidt, den in Rede stehenden Stoff zum Gegenstande einer speciellen chemischen Untersuchung zu wählen, war die nächste Veranlassung zur vorliegenden Abhandlung. Bei der Ausführung der Untersuchung hatte ich mich des gütigen Rathes des Herrn Professor Claus zu erfreuen.

Die Substanz, die uns als Material zu unserer Untersuchung diente, wurde in einer äusserst geringen Quantität erhalten bei der Destillation von 4 Pfd. getrockneter Gerste mit 6 Pfd. Schwefelsäure, die vorher mit 4 Pfd. Wasser verdünnt war. Achtet man auf den Hergang der Destillation, so sieht man während der ersten Hälfte ihres Verlaufes in der Vorlage auf der überdestillirten, wasserhellen,

---

*) Emmet aus Sillimann's Journal Bd. XXXII, pag. 145. in *Erdmann's Journal* f. pr. Chem. Bd. XIII, pag. 123. 1837.

sehr wenig getrübten Flüssigkeit, die eine wässrige Lösung von Ameisensäure nebst ein wenig Furfurol ist, schneeweisse, glänzende, sich fettig anfühlende Flitterchen schwimmen, die sich zum Theil auch im kälteren Theile des Retortenhalses verdichten. In der zweiten Hälfte der Destillation scheint etwas mehr von der fettigen Substanz mit den Wasserdämpfen überzudestilliren, begleitet von einer ziemlich starken Entwickelung von Kohlensäure und schwefliger Säure. Der Rückstand in der Retorte erscheint nach Beendigung der Operation verkohlt.

Bei näherer Betrachtung der von der wässrigen Flüssigkeit durch Filtration getrennten Fetttheilchen geben sich dieselben als unregelmässige Blättchen von krystallinischer Structur zu erkennen. An der Luft verändern sie sich nicht, sind in Wasser völlig unlöslich, lösen sich dagegen leicht in Alkohol schon in der Kälte, und noch leichter in Aether. Die alkoholische Lösung reagirt deutlich sauer. Auf ungeleimtes Papier gebracht und erwärmt, schmelzen sie, ziehen sich ins Papier und hinterlassen einen bleibenden Fettflecken. Bei 60° C. schmelzen sie zu einer farblosen, klaren, öligen Flüssigkeit, die bei 55° wieder erstarrt. Auf Platinblech geschmolzen verbrennen sie bei stärkerem Erhitzen mit einer hellleuchtenden Flamme, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen. Mit ätzenden Alkalien zusammengebracht verbinden sie sich äusserst leicht und entwickeln selbst aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure. Die gebildeten Verbindungen lösen sich äusserst leicht in Wasser und Alkohol und die durch Wärme concentrirte wässrige Lösung schäumt beim Schütteln wie Seifenwasser. Durch eine grössere Menge Wasser wie auch durch Zusatz von Kochsalz zur Lösung scheiden sich weisse Flocken aus. Setzt man zu der in Kali gelösten Substanz einige Tropfen Salzsäure, so scheidet sie sich aus derselben sogleich wieder aus und zeigt dann dieselben äusseren Eigenschaften, wie zuvor. Nach dem Schmelzen mit Kalium erwies sie sich durch ihr Verhalten gegen Eisensalze stickstofffrei. Weder Salpetersäure noch concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte darauf ein; beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure jedoch

wurde sie rasch braunschwarz gefärbt unter Entwickelung von schwefliger Säure. Auch scheint Salpetersäure sie beim Erhitzen zu zersetzen. Nach Beendigung dieser qualitativen Untersuchungen, welche lediglich die Feststellung einiger Anhaltspunkte zum Zwecke hatten, schritten wir zur Elementaranalyse.

Zu diesem Zwecke wurde die Substanz zuvor sorgfältig auf einem Filtrum mit destillirtem Wasser abgespült, darauf durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, dann im Luftbade so lange im geschmolzenen Zustande erhalten, bis sich keine Feuchtigkeit an den Wänden einer darüber gestellten Glasglocke ansetzte, sich das Gewicht nicht mehr änderte und endlich unter einer Glasglocke neben Schwefelsäure zum Erkalten gestellt. Die Verbrennung geschah mit geschmolzenem chromsauren Bleioxyd. Folgende Resultate wurden dabei erhalten:

0,3331 Grm. Hordeinsäure gaben 0,871 Grm. Kohlensäure und 0,3802 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnet sich mit Berücksichtigung der Resultate der Analyse des Silbersalzes für die Säure folgende Formel: $C_{24}H_{24}O_4$.

In Procenten ausgedrückt:

		Berechn.	Gefund.
C_{24}	144	72	71,31
H_{24}	24	12	12,68
O_4	32	16	
	200	100	

0,1963 hordeinsaures Silberoxyd geben 0,0683 Silber; hiernach enthält das Silbersalz = AgO, $C_{24}H_{23}O_3$ in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
Silber	35,18	34,79

Das Silbersalz wurde aus dem Ammoniaksalze der Hordeinsäure durch doppelte Substitution mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln dargestellt.

Mehr Aequivalentgewichtsbestimmungen konnten aus Mangel an Material nicht gemacht werden.

Zufolge unserer Untersuchungen sind wir nun zu dem *se gelangt,* dass der von uns Hordeinsäure benannten

Substanz ein Platz einzuräumen wäre in der Reihe der fetten Säuren von der generellen Formel $(C_2H_2)_nO_4$ und zwar, da die Ergebnisse der Analyse des Silbersalzes uns zu einer Formel geführt haben, die mit der von Marsson*) für die Laurostearinsäure festgestellten übereinstimmt, sie als eine der Laurostearinsäure isomeren Säure zu bezeichnen, von welcher sie sich auffallend im Schmelzpunkt unterscheidet. Nach Marsson schmilzt nämlich die Laurostearinsäure bei 42°, während der Schmelzpunkt der Hordeinsäure mit dem der Margarinsäure zusammenfällt.

Schliesslich hätten wir noch ein Paar Versuche anzuführen, die die Erörterung der Frage zum Zwecke hatten, ob die Hordeinsäure als solche in der Gerste präexistire, oder ob sie erst in Folge des Destillationsprocesses aus gewissen Bestandtheilen der Gerste gebildet werde. Wir hofften zur Aufklärung dieser Fragen zu gelangen, indem wir zunächst einen Theil, etwa 3 Pfd. Gerste mit Aether extrahirten, darauf den Aether, der eine grasgrüne Farbe (herrührend von Chlorophyll) angenommen hatte, mit Thierkohle so viel als möglich zu entfärben suchten, ohne eine vollständige Entfärbung zu erzielen, denn die Flüssigkeit nahm später eine hellbraune Farbe an, die sich durch die Berührung mit Thierkohle nicht weiter veränderte. Die von der Thierkohle durch Filtration getrennte, hellbraun gefärbte, ätherische Flüssigkeit wurde aus dem Wasserbade durch Destillation in übergehenden Aether und einen nicht flüchtigen öligen Rückstand von brauner Farbe getrennt. Letzterer erwies sich als ein an der Luft eintrocknendes Fett von eigenthümlichem Geruche, ähnlich dem in einer Malzdarre herrschenden. Mit Alkalien lässt sich das Fett leicht verseifen und aus der erhaltenen Seife wurde auf Zusatz von Salzsäure ein Gemenge zweier fetter Säuren erhalten, von denen die eine fest und krystallinisch war, einen Schmelzpunkt von 56,5° zeigte und bei 48° erstarrte, während die andere sich flüssig erwies. Diese Eigenschaften der beiden aus dem Gerstenfette erhaltenen Fettsäuren scheinen uns zur Beweisführung geeignet, dass

*) L. *Ann. d. Ch. u. Ph.* XLI, pag. 329—336. 1842.

sie von der Hordeinsäure verschieden sind. Ferner wurde erkannt, dass sie bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure keine Hordeinsäure gaben. Endlich ist noch beachtenswerth, dass die an Fett durch Aether erschöpfte Gerste bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure auch keine Hordeinsäure liefert. Möglicherweise würde sich aus dem unverseiften Gerstenfette Hordeinsäure erhalten lassen. Wir hoffen diese Frage bei Wiederaufnahme der Versuchsreihe mit einer grösseren Menge Materials demnächst definitiv entscheiden zu können.

III. Untersuchungen über die Verbindungen des Stibäthyls.

Von

Wilhelm Merck.*)

Einwirkung des Ammoniaks auf Jodstibäthyl.

Die Produkte, welche durch Einwirkung von wasserfreiem Ammoniak auf das Jodstibäthyl, wenn dasselbe der Formel $(StAe_3)Jd_2$ entspricht, möglicher Weise sich bilden können, lassen sich durch folgende Gleichungen feststellen:

---

*) Aus den analytischen Resultaten, welche ich gemeinschaftlich mit Schweitzer, durch die Untersuchung der Stibäthylverbindungen erhielt, haben wir für dieselben die Formeln $(StAe_3)O_2$, $(StAe_3)Jd_2$, $(StAe_3)Chl_2$ u. s. w. festgestellt; zu denselben Formeln gelangte auch Landolt für die Verbindung des Arsentriäthyls $(AsAe_3)$ und Cahours und Riche für die des Arsentrimethyls $(AsMe_3)$. Die Thatsache, dass sowohl Arsenbiäthyl $(AsAe_2)$ nnd Arsenbimethyl (Kakodyl), als Arsenbiäthylium $(AsAe_4)$ mit 1 Atom Sauerstoff, Jod, Chlor, Brom sich vereinigen, macht es wahrscheinlich, dass auch das Stibäthyl sich mit den genannten Elementen in dem gleichen Verhältniss verbinde. Ferner liegt die Vermuthung nahe, dass auch Stibbiäthyl $(StAe_2)$, so wie Radikale darstellbar sein müssen, welche dem Stibäthylium entsprechen, in welchem die Aethylatome theilweise durch

1) $3(StAe_3)Jd_2 + 4NH_3 = 3(StAe_3)Jd + 3(NH_4)Jd + N$.
2) $3(StAe_3)Jd_2 + 5NH_3 = 3(StAe_3H)Jd + 3(NH_4)Jd + 2N$.
3) $3(StAe_3)Jd_2 + 2NH_3 = 3(StAe_3H)Jd + (NH_3, NJd_3)$.
4) $3(StAe_3)Jd_2 + 3NH_3 = 3(StAe_3H)Jd + 3(NH_2)Jd$.
5) $3(StAe_3)Jd_2 + 3NH_3 = 3(StAe_3)Jd + 3(NH_3)Jd$.

Nach den Gleichungen eins und zwei muss Stickgas frei werden, die dritte setzt die Bildung von Jodstickstoff voraus, und nach der vierten und fünften müssen die bis jetzt unbekannten Verbindungen NH_2Jd und $(NH_3)Jd$ gebildet werden. Entspricht hingegen das Jodstibäthyl der Formel $(StAe_3)Jd, HJd$, so kann die möglicher Weise eintretende Einwirkung des Ammoniaks auf dasselbe durch die Gleichung

6) $(StAe_3)Jd, HJd + NH_3 = (StAe_3)Jd + (NH_4)Jd$

ausgedrückt werden.

Ist aber das Jodstibäthyl nach der Formel $(StAe_3H)Jd_2$ zusammengesetzt, so würden folgende Relationen die Pro-

---

Wasserstoffatome vertreten sind. Die analytischen Resultate, welche durch die Untersuchung der Verbindungen des Stibäthyls mit den Haloïden erhalten werden, stimmen jedoch eben so gut zu den Formeln $(StAe_3)Jd_2$, $(StAe_3)Chl_2$, als zu den $(StAe_3)Jd, HJd$, $(StAe_3)Chl, HCl$, oder $(StAe_3H)Jd_2$, $(StAe_3H)Chl_2$, indem die ganze Differenz zwischen diesen Formeln in einem + oder — von 1 Atom Wasserstoff besteht, wie sich aus folgender Vergleichung ergiebt:

1 At.	Antimon	129	44,94	1 At.	Antimon	129	44,79
12 „	Kohlenstoff	72	25,10	12 „	Kohlenstoff	72	25,00
15 „	Wasserstoff	15	5,22	16 „	Wasserstoff	16	5,56
2 „	Chlor	71	24,74	72 „	Chlor	71	24,65
		287	100,00			288	100,00

Analysen können daher weder für die Richtigkeit der einen, noch der andern Formel entscheiden, und die Beweise für die nähere Zusammensetzung dieser Verbindung müssen anderswo gesucht werden. Dass die Formel $(StAe_3)Jd_2$, $(StAe_3)Chl_2$ die richtige sei, dafür spricht allerdings, dass die Verbindungen direct erhalten werden, wenn man Stibäthyl und Jod in der weingeistigen oder ätherischen Lösung zusammenbringt. Es schien mir wahrscheinlich, dass durch ein Studium der Produkte, welche durch Einwirkung von Ammoniak und Stibäthyl auf das Jodstibäthyl $(StAe_3)Jd_2$ entstehen, eine Entscheidung der aufgestellten Fragen herbeigeführt werden könne, und ich veranlasste daher Herrn Merck, Versuche in dieser Richtung vorzunehmen.

Löwig.

dukte angeben, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf das Stibäthyl gebildet werden können:

7) $(StAe_3H)Jd_2 + NH_3 = (StAe_3H)Jd + NH_3Jd.$

8) $(StAe_3H)Jd_2 + NH_3 = (StAe_3)Jd + (NH_4)Jd.$

Vermischt man eine Lösung von reinem Jodstibäthyl in wasserfreiem Weingeist mit einer Auflösung von Ammoniak in wasserfreiem Weingeist, so bleibt das Ganze klar und farblos, und es wird weder eine Gasentwicklung, noch eine Bildung von Jodstickstoff beobachtet, eben so wenig wird beim Erwärmen und beim Vermischen mit Wasser eine von beiden Erscheinungen bemerkt. Verdunstet man diese Mischung über Schwefelsäure im luftleeren Raume, so entweicht zuerst das im Ueberschuss zugesetzte Ammoniak und wird von der Schwefelsäure aufgenommen, später krystallisirt ein Salz in regelmässigen Oktaëdern. Entfernt man die Mutterlauge von den sich zuerst ausscheidenden Krystallen, und fährt man fort durch fractionirte Verdunstung die einzelnen Krystallisationen zu sammeln, so bleibt als Rückstand ein äusserst leicht lösliches Salz, welches unter der Luftpumpe zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Folgendes sind die Resultate der Jodbestimmungen der einzelnen Krystallisationen, nachdem die Krystalle stets längere Zeit im luftleeren Raume über Schwefelsäure gelegen hatten.

I. Krystallisation.

0,500 Substanz gaben:
0,340 Jodsilber = 36,68 p. C. Jod.
0,633 Substanz gaben:
0,451 Jodsilber = 37,44 p. C. Jod.
0,352 Substanz gaben:
0,247 Jodsilber = 37,70 p. C. Jod.
0,374 Substanz gaben:
0,261 Jodsilber = 37,70 p. C. Jod.
0,500 Substanz gaben:
,353 Jodsilber = 38,20 p. C. Jod.

II. Krystallisation.

0,402 Substanz gaben:
0,280 Jodsilber = 37,56 p. C. Jod.
0,352 Substanz gaben:
0,253 Jodsilber = 38,63 p. C. Jod.

III. Krystallisation.

0,405 Substanz gaben:
0,302 Jodsilber = 40,24 p. C. Jod.

Die letzten Krystallisationen.

0,322 Substanz gaben:
0,310 Jodsilber = 51,86 p. C. Jod.
0,940 Substanz gaben:
0,909 Jodsilber = 52,23 p. C. Jod.
0,502 Substanz gaben:
0,637 Jodsilber = 68,48 p. C. Jod.
0,606 Substanz gaben:
0,893 Jodsilber = 79,53 p. C. Jod.
0,371 Substanz gaben:
0,589 Jodsilber = 85,71 p. C. Jod.

Es ergiebt sich aus diesen Resultaten, dass wenigstens zwei Verbindungen vorhanden sein müssen, von denen die eine ungefähr 36—37 p. C. Jod, die andere mindestens 85 p. C. Jod enthält. Der steigende Jodgehalt in den späteren Krystallisationen erklärt sich dann aus einer Mengung dieser beiden Salze; dass dieses der Fall ist, geht daraus hervor, dass, wenn man die Mittelkrystallisation aus Wasser oder Weingeist umkrystallisirt, die Krystalle, welche zuerst erhalten werden und regelmässige Oktaëder bilden, 37 p. C. Jod enthalten. Wenn man ferner den letzten Salzrückstand, welcher 85,71 p. C. Jod ergab, nur mit so viel kaltem Wasser behandelt, dass der grösste Theil ungelöst bleibt, und die Lösung unter der Luftpumpe eindampft, so geben:

0,167 Substanz:
0,272 *Jodsilber* = 88 p. C. Jod.

Dieser Salzrückstand verhält sich vollkommen wie Jodammonium, entwickelt mit Kalilauge sogleich Ammoniak, ist vollständig farblos, leicht in Wasser löslich, schmeckt salzig, wie Salmiak, bräunt sich bei längerem Liegen an der Luft, zieht leicht Wasser an und hinterlässt im feuchten Zustande braune Flocken auf Papier.

Um nun im Allgemeinen zu bestimmen, in welchem Verhältniss beide Salze gebildet werden, oder mit anderen Worten, wie viel Ammoniak von einem Atom Jodstibäthyl aufgenommen wird, wurde die mit Ammoniak versetzte Auflösung des Jodstibäthyls in wasserfreiem Weingeist im luftleeren Raume über Schwefelsäure vollkommen abgedampft und der Jodgehalt des ganzen Salzrückstandes bestimmt.

0,665 Substanz gaben:
0,640 Jodsilber = 52,03 p. C. Jod.
0,322 Substanz gaben:
0,310 Jodsilber = 51,87 p. C. Jod.

Dieser Jodgehalt entspricht ziemlich genau der Formel:

1 At. Stibäthyl	216	44,37		
1 „ Ammoniak	17	3,48		
2 „ Jod	254	52,15	52,03	51,87
	487	100,00		

woraus hervorgeht, dass von einem Atom Jodstibäthyl nicht mehr wie ein Atom Ammoniak aufgenommen wird.

Die Elementaranalysen der ersten Krystallisationen ergaben folgende Resultate:

0,750 Substanz gaben:
0,596 Kohlensäure = 20,69 p. C. Kohlenstoff.
0,306 Wasser = 4,53 „ Wasserstoff.
0,603 Substanz gaben:
0,477 Kohlensäure = 20,65 p. C. Kohlenstoff.
0,260 Wasser = 4,63 „ Wasserstoff.
0,749 Substanz gaben:
0,558 Kohlensäure = 20,40 p. C. Kohlenstoff.
0,312 Wasser = 4,65 „ Wasserstoff.

Die Antimonbestimmung wurde auf folgende Weise vorgenommen: das Salz wurde mit 6 bis 8 Theilen Salpeter und 2 bis 3 Theilen kohlensaurem Natron innig ge-

mengt in eine Verbrennungsröhre gebracht, deren vorderen Theil man mit einer Mischung von Salpeter und kohlensaurem Natron anfüllte; sodann wurde, wie bei einer organischen Elementaranalyse, durch Erhitzen der Mischung von vorne nach hinten die Oxydation der Verbindung vorgenommen. Die Masse wurde darauf mit heissem Wasser aufgeweicht, in einem Becherglase mit Salzsäure gesättigt und so lange mit Königswasser digerirt, bis eine vollständige Auflösung erfolgte. Aus der Lösung fällte man das Antimon als Schwefelantimon, bestimmte in diesem Niederschlage den Schwefel als schwefelsauren Baryt und berechnete aus Letzterem die Menge des vorhandenen Antimons.

0,740 Substanz gaben 37,84 p. C. Antimon.

Die Resultate stimmen mit folgenden zwei Formeln überein:

$(StAe_3)Jd$

1 At.	Antimon	129	37,61	37,84	
12 „	Kohlenstoff	72	20,99	20,69	20,65
15 „	Wasserstoff	15	4,37	4,53	4,63
1 „	Jod	127	37,03	36,68	37,70
		343	100,00		

und: $(StAe_3H)Jd$

1 At.	Antimon	129	37,50
12 „	Kohlenstoff	72	20,93
16 „	Wasserstoff	16	4,65
1 „	Jod	127	36,92
		344	100,00

Eben so lässt sich auch aus der Jodbestimmung des zuletzt erhaltenen Salzes nicht mit Bestimmtheit angeben, ob dasselbe aus $(NH_3)Jd$, oder $(NH_4)Jd$, oder $(NH_2)Jd$ besteht.

1 At.	Ammoniak	17	11,82	
1 „	Jod	127	88,18	88,0
		144	100,00	
1 At.	NH_4	18	12,34	
1 „	Jod	127	87,66	„
		145	100,00	
1 At.	NH_2	16	11,2	
1 „	Jod	127	88,8	
		143	100,0	„

Da aus den mitgetheilten Versuchen auf die richtige Formel *des Jodstibäthyls* nicht geschlossen werden kann,

so wurde nun die Einwirkung des Stibäthyls auf Jodstibäthyl untersucht.

Einwirkung des Stibäthyls auf Jodstibäthyl.

Je nachdem man für das Jodstibäthyl die Formeln $(StAe_3)Jd_2$, oder $(StAe_3)Jd, HJd$, oder $(StAe_3H)Jd_2$ annimmt, können die Produkte, welche sich möglicher Weise bei der Einwirkung des Stibäthyls auf Jodstibäthyl bilden, durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

1) $(StAe_3)Jd_2 + StAe_3 = 2(StAe_3)Jd$
2) $(StAe_3)Jd_2 + StAe_3 = (StAe_4)Jd + (StAe_2)Jd$
3) $(StAe_3)Jd, HJd + StAe_3 = (StAe_3H)Jd + (StAe_3)Jd$
4) $(StAe_3H)Jd_2 + StAe_3 = (StAe_3H)Jd + (StAe_3)Jd$.

In einem mit Kohlensäure angefüllten Kolben wurde eine ätherische Lösung von Stibäthyl gemacht, dieselbe in zwei gleiche Theile getheilt, der eine genau mit Jod gesättigt und dem anderen beigefügt. Dass hierbei die Einwirkung des Stibäthyls auf Jodstibäthyl nicht augenblicklich von Statten geht, folgt daraus, dass, wenn man diese Lösung an der Luft rasch verdunstet, ein fortwährendes Rauchen beobachtet wird und als Rückstand eine ölige Flüssigkeit bleibt, welche noch viel freies Stibäthyl enthält; dasselbe wird auch bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Jodstibäthyl bemerkt. Es wurde daher die ätherische Lösung in einem ununterbrochenen Strome von trockner Kohlensäure der freiwilligen Verdunstung überlassen, was man auf folgende Weise bewerkstelligte.

Die in einem Becherglase befindliche Lösung wurde mit einem grossen Trichter mit weiter Trichterröhre bedeckt, durch deren Oeffnung ein Strom von trockner Kohlensäure mittelst eines Kautschuckrohres eingeleitet wurde, welches bis auf die Oberfläche der Flüssigkeit reichte; die Verdunstung erfolgte daher in dem trocknen Kohlensäurestrom. Man erhielt, nachdem ungefähr die Hälfte des Aethers verdampft, ausgezeichnet regelmässige stark glänzende Oktaëder von ansehnlicher Grösse und beträchtlicher Härte, welche schon dem äusseren Ansehen nach vollkommen mit denjenigen übereinkamen, welche auch bei der

Einwirkung des Ammoniaks auf Jodstibäthyl durch die erste Krystallisation erhalten wurden. Durch weitere Verdunstung erhielt man noch Krystalle von derselben Form, zuletzt krystallisirte aber ein Salz heraus, welches sich sowohl durch leichtere Löslichkeit in Wasser, als auch durch verschiedene Form wesentlich von den zuerst erhaltenen Krystallen unterschied.

Die oktaëdrischen Krystalle gaben folgende Resultate:

0,936 Substanz gaben:
0,740 Kohlensäure = 20,70 p. C. Kohlenstoff.
0,402 Wasser = 4,52 „ Wasserstoff.
0,348 Substanz gaben:
0,238 Jodsilber = 36,93 p. C. Jod.
0,438 Substanz gaben:
0,300 Jodsilber = 37,10 p. C. Jod.

Diese Resultate stimmen am besten mit folgender Formel überein:

$(StAe_3)Jd$.

1 At.	Antimon	129	37,61	37,68	
12 „	Kohlenstoff	72	20,99	20,70	
15 „	Wasserstoff	15	4,37	4,52	
1 „	Jod	127	37,03	37,10	36,93
		343	100,00		

Die kleinern Krystalle, welche zuletzt erhalten wurden, gaben folgende Resultate:

0,464 Substanz gaben:
0,313 Jodsilber = 36,52 p. C. Jod.
0,374 Substanz gaben:
0,255 Jodsilber = 36,84 p. C. Jod.
0,417 Substanz gaben:
0,286 Jodsilber = 36,80 p. C. Jod.

Diese Krystalle enthalten entschieden weniger Jod, als die zuerst erhaltenen oktaëdrischen, und entsprechen ohne Zweifel der Formel $(StAe_3H)Jd$, welche 36,92 p. C. Jod erfordert.

Aus diesen Resultaten geht mit Bestimmtheit hervor, dass die Formel für das Jodstibäthyl nicht $(StAe_3)Jd_2$ sein kann, indem die Produkte, welche durch Einwirkung des Stibäthyls auf Jodstibäthyl erhalten wurden, nicht den

Gleichungen 1 und 2, sondern denen 3 und 4 entsprechen. Die Formel für das Jodstibäthyl ist entweder:

$$(StAe_3)Jd, HJd \text{ oder } (StAe_3H)Jd_2.$$

Diese Annahme wird durch folgende Versuche ausser allen Zweifel gesetzt.

1) Bringt man zu einer Lösung von $(StAe_3)Jd$ in wasserfreiem Weingeist eine weingeistige Jodlösung, so wird das Jod nur langsam aufgenommen, erwärmt man aber gelinde, so verschwindet die Farbe des Jods sehr rasch; das Gleiche findet auch statt, wenn man etwas Wasser hinzusetzt. Fährt man fort, so lange Jod hinzuzufügen, bis dessen Farbe nicht mehr verschwindet, so scheidet sich ein weisses Pulver aus, und aus der davon abfiltrirten Lösung erhält man nach dem freiwilligen Verdunsten Krystalle von Jodstibäthyl. Vermischt man dagegen die wässrige Lösung dieser oktaëdrischen Krystalle von $(StAe_3)Jd$ mit Jodwasserstoffsäure, so fällt momentan das sogenannte Jodstibäthyl nieder, welches sich vollkommen in Weingeist löst und aus der Lösung in schönen Krystallen erhalten wird.

Setzt man aber zu den zuletzt erhaltenen, in Wasser leichter löslichen Krystallen Jod, so wird dasselbe nicht zum Verschwinden gebracht, auch bewirkt in dieser Lösung Jodwasserstoffsäure keine Ausscheidung von Jodstibäthyl.

2) Stellt man mittelst Silberoxyd das der oktaëdrischen Jodverbindung $(StAe_3)Jd$ entsprechende Oxyd dar, und setzt man zu der wässrigen Lösung desselben verdünnte Chlorwasserstoffsäure, so bewirkt jeder Tropfen der Letzteren eine weisse Trübung, welche beim Umrühren sogleich wieder verschwindet. Fährt man mit dem Zusetzen der Salzsäure fort, so tritt ein Moment ein, in welchem die Trübung bleibt, und fügt man nun noch mehr Salzsäure hinzu, so scheidet sich eine vollkommen farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit aus, welche alle Eigenschaften des Chlorstibäthyls besitzt.

0,60 Substanz gaben:

0,612 Chlorsilber = 25,16 p. C. Chlor.

Bringt man nun dieses Chlorstibäthyl in eine wässrige Lösung des Oxyds, so löst es sich sogleich auf und nach

dem Verdunsten der Lösung erhält man ein in Wasser leicht lösliches Salz von der Formel $(StAe_3)Chl$, und vermischt man diese Lösung abermals mit Salzsäure, so wird das Chlorstibäthyl sogleich wieder ausgefällt.

3) Stellt man sich das Jodstibäthyl direct dar, nämlich durch Sättigen einer weingeistigen Lösung des Stibäthyls mit Jod, und behandelt man die ätherische Lösung dieser Verbindung mit der weingeistigen Lösung des Oxydes von $(StAe_3)Jd$, so erhält man bei der freiwilligen Verdunstung dieselben oktaëdrischen Krystalle, welche bei der Einwirkung von Stibäthyl aus Jodstibäthyl gewonnen werden.

Ich werde später noch einige Male Gelegenheit haben, Versuche anzuführen, welche mit gleicher Sicherheit dafür sprechen, dass die Verbindungen, welche durch directe Einwirkung der Haloïde auf Stibäthyl gewonnen werden, nicht der Formel $(StAe_3)Jd_2$, Chl_2 u. s. w. entsprechen, sondern dass für dieselben entweder die Formel $(StAe_3)Jd, HJd$, $(StAe_3)Chl, HChl$ etc., oder $(StAe_3H)Jd_2$, $(StAe_3H)Chl_2$ u. s. w. angenommen werden muss.

Da jedoch bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Jodstibäthyl ebenfalls die Verbindung $(StAe_3)Jd$ resultirt, demnach gleichzeitig Jodammonium gebildet werden muss, so möchte die erste Formel der zweiten vorzuziehen sein, indem dann die Einwirkung des Ammoniaks einfach darin besteht, dass sich dasselbe mit Jodwasserstoffsäure zu Jodammonium vereinigt, während mit Zugrundelegung der ersten Formel angenommen werden muss, dass das Wasserstoffatom in $(StAe_3H)$ ausgeschieden wird und sich mit NH_3 zu NH_4 verbindet.

Allerdings spricht für die Annahme der zweiten Formel der Umstand, dass das Ammoniak nicht sogleich Jodammonium bildet, sondern erst bei der langsamen Verdunstung.

Die Frage nun, wie bei der directen Vereinigung des Jods mit dem Stibäthyl in der weingeistigen oder ätherischen Lösung $(StAe_3)Jd, HJd$ gebildet werden kann, lasse ich unbeantwortet. Wenn man jedoch bedenkt, dass in den Auflösungen der Haloïde in Weingeist sich sehr schnell die *entsprechenden* Wasserstoffsäuren bilden, ausserdem

bei der Einwirkung der Haloïde auf Stibäthyl immer eine grosse Wärmeentwicklung stattfindet, so möchte die Erklärung in Betreff der Bildung dieser Verbindung mit nicht grossen Schwierigkeiten verbunden sein.

Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich nun, dass sich das Stibäthyl $StAe_3$ eben so wie das Stibäthylium $StAe_4$ mit 1 Atom Sauerstoff, Jod, Chlor, Brom vereinigt. Ohne Zweifel haben die dem Jodstibäthyl entsprechenden Verbindungen des Arsentriäthyls von Landolt, und Arsentrimethyls von Cahours und Riche die gleiche Zusammensetzung wie das Jodstibäthyl, und entsprechen den Formeln $(AsAe_3)Jd, HJd$ und $(AsMe_3)Jd, HJd$. Da nun auch die correspondirenden Biäthyl- und Bimethyl-Verbindungen, wie das Kakodyl, mit 1 Atom Sauerstoff basische Oxyde bilden, so gelangt man zu dem allgemeinen Resultate, dass sämmtliche organische Metallradikale sich mit 1 Atom Sauerstoff und eben so mit 1 Atom Haloid vereinigen.

Aus den mitgetheilten Versuchen ergiebt sich ferner, dass 1 Atom Aethyl in dem Stibäthylium durch 1 Atom Wasserstoff in gleicher Weise substituirt werden kann, wie im Ammoniak die Wasserstoffatome durch die organischen Radikale ersetzt werden.

Professor Löwig bezeichnet nun die Verbindungen:

$(StAe_3)$ = als Stibtriäthyl.
$(StAe_4)$ = „ Stibäthylium.
$(StAe_3H)$ = „ Stibtriäthylamin.

Sollten die Verbindungen $(StAe_2H_2)$ und $(StAeH_3)$ entdeckt werden, so würden dieselben als Stibbiäthylamin und Stibäthylamin zu bezeichnen sein.

Ueber die Verbindungen des Stibtriäthyls.

Stibtriäthyloxyd. $(StAe_3)O$.

Diese Verbindung erhält man, indem man die wässrige Lösung des Jodstibtriäthyls mit reinem, frisch gefälltem Silberoxyd vollkommen zersetzt, und die wässrige Lösung des Oxyds durch Filtration von dem Jodsilber trennt. In derselben finden sich nicht unbedeutende Mengen von Silberoxyd gelöst, welche sich nur theilweise beim Ein-

dampfen auf dem Wasserbade ausscheiden, und deshalb durch vorsichtiges Fällen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure entfernt werden müssen; Chlorwasserstoffsäure kann hierzu nicht angewendet werden, da das Stibtriäthyloxyd das Chlorsilber in ziemlicher Menge auflöst. Man verdunstet nun die Lösung zuerst auf dem Wasserbade, zuletzt im luftleeren Raume über Schwefelsäure und erhält so das Oxyd in Gestalt einer dicken, syrupartigen, wasserhellen Masse, welche leicht in Wasser und Weingeist, in geringer Menge in Aether löslich ist.

Es fühlt sich zwischen den Fingern schlüpfrig wie concentrirte Kalilauge an, ist geruchlos, schmeckt intensiv bitter und beissend, reagirt stark alkalisch und ist im Allgemeinen eine starke Basis. Es ist etwas flüchtig; hält man nämlich über das Gefäss, in welchem die Lösung des Oxydes auf dem Wasserbade verdunstet, einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab, so beobachtet man schwach weisse Nebel, aber selbst nach längerem Stehen im luftleeren Raume über Schwefelsäure wird kein bemerkbarer Verlust beobachtet. Beim Vermischen mit Wasser findet eine beträchtliche Wärmeentwicklung statt.

Aus den Salzen des Kupferoxyds, Quecksilberoxyds und Bleioxyds werden die Oxyde durch das Stibtriäthyloxyd gefällt, ohne sich im Ueberschuss des Fällungsmittels zu lösen. Eben so verhält sich das Stibtriäthyloxyd zu den Salzen des Manganoxyduls, Eisenoxyduls und Eisenoxyds. In Zinkoxydsalzen und Thonerdesalzen bewirkt die Basis weisse Niederschläge, welche sich aber im Ueberschuss wieder auflösen. Die Zusammensetzung des Oxyds, berechnet aus seinen Salzen, ist:

1 At.	Antimon	129	57,59
12 „	Kohlenstoff	72	32,14
15 „	Wasserstoff	15	6,70
1 „	Sauerstoff	8	3,57
		224	100,00

Das Hydrat besteht daher aus:

1 At.	Stibtriäthyloxyd	224	96,14
1 „	*Wasser*	9	3,86
		233	100,00

Sämmtliche Salze des Stibtriäthyls, welche ich bis jetzt untersucht habe, sind in Wasser leicht löslich, werden von Weingeist nur in geringer Menge aufgenommen, besitzen sämmtlich einen bitteren Geschmack und haben, auch in grosser Menge eingenommen, keine Brechen erregende Eigenschaften.

Schwefelsaures Stibtriäthyloxyd.

Diese Verbindung wurde erhalten durch Zersetzung von schwefelsaurem Silberoxyd und Jodstibtriäthyl. Wendet man beide Salze genau zu gleichen Atomen an, so ist die Zersetzung so vollständig, dass in der Auflösung keine Spur Jod nachgewiesen werden kann. Es ist nicht nöthig, das schwefelsaure Silberoxyd vorher in Wasser zu lösen, indem die Zersetzung, auch wenn man das feste Salz anwendet, durch Schütteln mit der Lösung des Jodstibtriäthyls in kurzer Zeit beendet ist. Das schwefelsaure Salz besitzt nicht die Fähigkeit zu krystallisiren. Dampft man die Lösung zuerst auf dem Wasserbade und dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure ab, so bleibt das Salz in Gestalt einer durchsichtigen, gummiartigen Masse zurück, welche zu einem weissen Pulver zerrieben werden kann. Es zerfliesst sehr leicht an der Luft und löst sich überhaupt in jeder Quantität Wasser auf. Die zur Analyse bestimmte Quantität wurde auf einem Uhrglase längere Zeit unter der Luftpumpe stehen gelassen, beim Wägen mit einem zweiten Uhrglase bedeckt und beide Gläser durch eine Klammer zusammengehalten. Nach der Wägung wurde es abermals unter die Glocke gebracht und nach zwölfstündigem Stehen einer zweiten Wägung unterworfen, man bemerkte jedoch keine Gewichtsdifferenz.

0,871 Substanz gaben:

0,374 schwefelsauren Baryt = 14,81 p. C. Schwefelsäure.

1 At.	Stibtriäthyloxyd	224	84,93	
1 ,,	Schwefelsäure	40	15,07	14,81
		284	100,00	

Salpetersaures Stibtriäthyloxyd.

Diese Verbindung erhält man auf gleiche Weise wie das schwefelsaure Salz, mit Anwendung von salpetersaurem

Silberoxyd. Die Lösung des Salzes wurde zuerst auf dem Wasserbade, zuletzt unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet. Das Ganze erstarrt zu einer festen strahligen Masse, ist sehr leicht löslich in Wasser, ohne jedoch an der Luft zu zerfliessen.

Die Bestimmung der Salpetersäure wurde auf die Weise vorgenommen, dass das Salz mit Barytwasser unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak auf dem Wasserbade eingedampft wurde. Der Salzrückstand wurde sodann in Wasser gelöst und der Baryt durch Schwefelsäure gefällt.

0,531 Substanz gaben:

0,216 schwefels. Baryt = 19 p. C. Salpetersäure.

1 At. Stibtriäthyloxyd	224	80,57	
1 „ Salpetersäure	54	19,43	19,0
	278	100,00	

Löst man das salpetersaure Salz in verdünnter Salpetersäure auf, und dampft man die Lösung auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich das saure Salz bei einer gewissen Concentration in öligen Tropfen aus, welche nach dem Erkalten krystallinisch erstarren. Löst man nun diese Verbindung in reinem Wasser, so krystallisirt bei langsamer Verdunstung das saure Salz in schönen rhomboïdalen Krystallen aus, welche sich leicht in heissem Wasser lösen. Diese Verbindung besitzt alle Eigenschaften des sogenannten salpetersauren Stibäthyloxyds, schmilzt leicht in der Wärme und besteht aus:

1 At. Stibtriäthyloxyd	224	65,69
1 „ Wasser	9	2,64
2 „ Salpetersäure	108	31,67
	341	100,00

Löwig und Schweizer fanden 32,01 p. C. Salpetersäure. —

Kohlensaures Stibtriäthyloxyd.

Diese Verbindung wurde durch Zersetzung der Jodverbindung mittelst kohlensauren Silberoxyds erhalten. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade blieb die Verbindung in Gestalt einer syrupdicken Masse zurück, ohne Spuren von Krystallisation. Diese Verbindung besteht aus:

1 At. Stibtriäthyloxyd	224	90,69
1 „ Kohlensäure	22	9,31
	246	100,00

Essigsaures Stibtriäthyloxyd.

Sättigt man die Auflösung des Stibtriäthyloxyds mit Essigsäure und dampft man die Lösung auf dem Wasserbade ein, so bleibt ein dicker, syrupartiger Rückstand, der selbst nach langem Stehen in der Wärme nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Jodstibtriäthyl.

Das Jodstibtriäthyl erhält man entweder direct durch genaue Sättigung des Oxyds mit Jodwasserstoffsäure, indem man die letztere in verdünnter Lösung so lange zusetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht, die dann durch einen Tropfen des Oxyds wieder zum Verschwinden gebracht wird; oder nach den bereits oben angegebenen Methoden durch Einwirkung von Ammoniak oder Stibäthyl auf jodwasserstoffsaures Jodstibtriäthyl $(StAe_3)J, HJ$.

Diese Verbindung ist die interessanteste wegen der grossen Neigung zu krystallisiren; die schönsten Krystalle werden durch freiwilliges Verdunsten aus der ätherischen Lösung erhalten. Dieselben sind vollkommen durchsichtig, wasserhell, hart, glasglänzend, geruchlos und an der Luft fast unveränderlich. Nach wochenlangem Liegen an der Luft bemerkt man keine Spur von Zersetzung; sie sind vollkommen wasserfrei und verlieren nach langem Verweilen im luftleeren Raume über Schwefelsäure nichts von ihrem Gewichte. Die Krystalle sind entweder Oktaëder oder Tetraëder; auch aus der wässrigen und weingeistigen Lösung erhält man die Verbindung in derselben Krystallform.

Setzt man zu einer wässrigen Auflösung von Bromquecksilber eine wässrige Lösung von Jodstibtriäthyl, so entsteht im Anfang ein gelber Niederschlag, welcher aber sehr schnell in Roth übergeht; die Zersetzung ist alsdann vollständig. Ohne Zweifel entsteht im ersten Momente der Fällung die gelbe Modification des Jodquecksilbers, welche *dann in die rothe* übergeht. Dadurch unterscheidet sich

das Jodstibtriäthyl wesentlich von dem Jodstibäthylium, welches bekanntlich eine Verbindung von 3 Atomen Jodquecksilber mit 1 At. Jodstibäthylium bildet, die sich bei gelindem Erwärmen als ölige Flüssigkeit ausscheidet.

Wendet man Bromquecksilber und Jodstibtriäthyl genau zu gleichen Atomen in der weingeistigen Lösung an, so entsteht keine Fällung, und verdunstet man die Flüssigkeit, so bleibt ein schwach gelblich gefärbtes Oel zurück, welches sich in dem Verhältniss, in welchem der Weingeist verdunstete, ausschied, schüttelt man dieses Oel mit Wasser, dann scheidet sich sogleich rothes Jodquecksilber aus und in der Auflösung befindet sich alsdann Bromstibtriäthyl.

Bromstibtriäthyl.

Diese Verbindung stellte man einfach dadurch dar, dass man eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Stibtriäthyloxyd so lange mit einer wässrigen Lösung von Brombarium versetzte, bis keine Trübung von schwefelsaurem Baryt mehr entstand. Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, wo sich nach achttägigem Stehen Spuren von Krystallisation zeigten. Die Verbindung ist zusammengesetzt aus:

1 At. Stibtriäthyl	216	73,00
1 „ Brom	80	27,00
	296	100,00

Chlorstibtriäthyl.

Diese Verbindung wurde durch doppelte Zersetzung des Jodstibtriäthyls mit Sublimat dargestellt, indem beide Verbindungen genau nach ihren stöchiometrischen Werthen in der wässrigen Lösung angewendet wurden. Das Chlorstibtriäthyl ist ein in Wasser äusserst leicht lösliches Salz und krystallisirt nur aus ganz concentrirter Lösung; deutliche Krystalle wurden keine erhalten. Es stellt eine blendend weisse, strahlige Masse dar, welche schnell Wasser aus der Luft anzieht. Die zur Analyse nöthigen Quantitäten wurden einige Zeit im luftleeren Raume über

Schwefelsäure getrocknet und die Wägung auf gleiche Weise wie bei dem schwefelsauren Salze vorgenommen.

0,533 Substanz gaben:

0,551 Kohlensäure = 28,14 p. C. Kohlenstoff.

0,296 Wasser = 6,19 „ Wasserstoff.

0,641 Substanz gaben:

0,356 Chlorsilber = 13,74 p. C. Chlor.

0,436 Substanz gaben:

0,245 Chlorsilber = 13,90 p. C. Chlor.

1 At. Antimon	129	51,30			
12 „ Kohlenstoff	72	28,63	28,14		
15 „ Wasserstoff	15	5,96	6,19		
1 „ Chlor	35,5	14,11	13,90	13,74	
	25,15	100,00			

Vermischt man eine weingeistige Lösung des Salzes mit Platinchlorid, so entsteht keine Fällung, und verdunstet man die Flüssigkeit, so scheidet sich zuletzt eine ölige, dunkel gefärbte Substanz ab, welche nicht weiter untersucht wurde. Setzt man zu der Auflösung des Salzes Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich das saure Salz sogleich in Gestalt einer vollkommen farblosen Flüssigkeit aus. Die Analyse ergab von 0,60 Substanz 25,16 p. C. Chlor, die Berechnung für die Formel $(StAe_3)Chl, HChl$ verlangt 24,79 p. C. Chlor.

Stibtriäthyl und Schwefel.

Sättigt man die weingeistige Lösung des Stibtriäthyloxyds mit Schwefelwasserstoff, und überlässt man dann die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so erhält man schöne Krystalle, welche in ihren Eigenschaften vollständig mit dem sogenannten Schwefelstibäthyl übereinstimmen und ohne Zweifel der Formel $(StAe_3)S, HS$ entsprechen.

Ueber das Stibtriäthylamin wird später aus dem chemischen Laboratorium in Breslau Näheres bekannt gemacht werden.

IV.

Vorläufige Notiz über die Verbindungen des Phosphors mit Aethyl.

Von

Dr. **Ferdinand Berlé**
aus Wiesbaden.

Phosphornatrium lässt sich in grösserer Menge nicht rein erhalten. Lässt man Phosphor und Natrium direct auf einander einwirken, so ist die dabei frei werdende Hitze so gross, dass selbst die besten Berliner Porcellantiegel springen. Nur geringe Quantitäten lassen sich auf diese Weise darstellen. Versuche, durch die Reaction von Phosphordämpfen auf weiss glühenden verkohlten Weinstein, oder von Kohle auf phosphorsaures Natron die Legirung zu erhalten, ergaben ebenfalls keine Resultate. Die einzige Methode, Phosphornatrium darzustellen, besteht darin, dass Natrium unter Steinöl geschmolzen und kleine Stückchen Phosphor nach und nach ihm zugesetzt werden. Auch hier war die frei werdende Wärme keine unbedeutende, und steigerte sich zuweilen bis zur Entzündung des Steinöls.

Das hierdurch gebildete Phosphornatrium war eine schwarze, körnig pulverige Masse, welche sich jedoch von dem stets anhängenden Steinöle nicht vollständig befreien liess. Die letzten Theilchen hafteten sogar dann noch an, wenn die Temperatur bis zur Zersetzung des Phosphornatriums gesteigert worden war.

Dieses rückständige Steinöl verhindert wahrscheinlich auch eine lebhaftere Einwirkung von Jodäthyl auf die auf diese Weise dargestellte Legirung. Erst bei hoher Temperatur fand nämlich eine solche Statt. Herr Prof. Löwig verfuhr hierbei nach derselben Methode, die er bei der Darstellung des Stibäthyls anwandte, nur musste während der ganzen Operation Kohlensäure durch das Kölbchen, welches das Gemenge von Phosphornatrium und Jodäthyl enthielt, geleitet werden. Das Phosphornatrium wurde

nicht mit Sand vermischt. Nachdem das überschüssige Jodäthyl abdestillirt war, zeigte sich, namentlich bei einem raschen Strome von Kohlensäure, in der Vorlage ein weisser Rauch, der später von einer gelben, an der Luft stark rauchenden Flüssigkeit begleitet war. Diese Flüssigkeit war wahrscheinlich Phosphortriäthyl: PAe_3. Wurde sie nämlich mit Jodäthyl zusammen erwärmt, so erstarrte sie zu einer gelblich-weissen krystallinischen Masse, deren Analyse eine der Verbindung $(PAe_4)J$ sehr nahe kommende Zusammensetzung zeigte. Bei zwei Jodbestimmungen erhielt ich nämlich statt der berechneten 46,3 p. C. Jod das eine Mal 45,5, das andere Mal 47,8 p. C. Jod. Genauere Resultate konnte ich deswegen nicht erhalten, weil die Verbindung nicht ganz rein war, sondern ihr stets noch durch den Geruch wahrzunehmende Spuren von Steinöl anhingen, von denen sie sich nicht befreien liess. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren stellte sie eine an der Luft leicht zerfliessliche Masse von eigenthümlichem, bittern Geruch und Geschmacke dar, war in Wasser und Weingeist leicht, in Aether schwer löslich. In ihren übrigen Eigenschaften kam sie dem $J(SbAe_4)$ sehr nahe.

Da man auf diese Weise kein reines Phosphoräthyl erhalten konnte, so versuchte ich durch Einschmelzen von Jodäthyl, Phosphor und Natrium in eine starke Glasröhre, die alsdann der mehrstündigen Einwirkung des Wasserbades ausgesetzt wurde, neue Resultate zu erzielen. Nach sechs Stunden war die Flüssigkeit, von etwas überschüssigem Jodäthyl abgesehen, vollständig erstarrt. Beim Oeffnen der Röhre entwich ein brennbares Gas, wahrscheinlich Aethyl. Die Masse wurde mit wenig Wasser ausgezogen, und um das gelöste Jodnatrium zu entfernen, mit Aether und Alkohol versetzt. Die vom untenstehenden Wasser getrennte äther-alkoholische Lösung gab beim Verdunsten undeutliche Krystalle, welche aber beim Umkrystallisiren aus Wasser in beinahe einen halben Zoll langen Nadeln anschossen. Eine Jodbestimmung dieser Nadeln ergab 67,77 p. C. Jod; die Verbindung $(PAe_3)Jd + HJd$ verlangt 67,2 p. C. Jod. In grösserem Maasstabe lässt sich diese Operation jedoch nicht ausführen, da bei einem derartigen

Versuche, bei welchem ich $^1/_4$ Pfund Jodäthyl anwandte, eine sehr bedeutende Explosion statt fand. Phosphor löst sich in der Wärme in grosser Menge in Jodäthyl, aber Phosphoräthyl wird nicht gebildet, auch wenn man mehre Tage lang die Lösung einer Temperatur von 100° aussetzt.

Ich glaube hieraus den vorläufigen Schluss ziehen zu dürfen, dass der erste dieser neuen Körper $J(PAe_4)$ *Jodphosphoräthylium*, der zweite $J_2(PAe_3)$ *Jodphosphortriäthyl* ist.

V.

Ueber eine neue Classe organischer Radikale.

Von

Ad. Wurtz.

(Compt. rend. t. XL, (No. 25.) 1855. p. 1285.)

Die in den Alkoholen und Aethern angenommenen Radikale sind bekanntlich von Kolbe und Frankland isolirt worden.

Sie haben durch Elektrolyse der flüchtigen Fettsäuren $C_nH_nO_4$ und durch Zersetzung der Jodwasserstoffäther mittelst Zink die Kohlenwasserstoffe Methyl, Aethyl, Butyl und Amyl dargestellt und dafür die resp. Formeln C_2H_3, C_4H_5, C_8H_9 und $C_{10}H_{11}$ angenommen. Später kam zu dieser Reihe noch ein neuer Kohlenwasserstoff, das Capryl, $C_{12}H_{13}$. Wie man sieht, haben Kolbe und Frankland für die Alkoholradikale im freien Zustande die Atomgewichte und chemischen Formeln beibehalten, welche diese in ihren Verbindungen haben. So wie sie in den Alkoholen existiren, würden sie auch nach der Isolotion bleiben und in diesem Zustande würde ihr Aequival. 2 Vol. Dampf entsprechen.

Diese Ansicht ist nicht von allen Chemikern adoptirt worden. Laurent und Gerhardt haben bekanntlich zuerst vorgeschlagen, die Formeln der Alkoholradikale zu

verdoppeln und Hofmann ist durch Vergleichung der Siedepunkte dieser Verbindungen zu einem ähnlichen Schluss geführt worden. Seine auf physikalische Thatsachen gestützten Argumente sind von Kolbe bestritten worden, welcher hervorhebt, dass die Regel der Siedepunkte nicht anwendbar scheine auf Zusammensetzungen, deren Aequivalent 2 Volumen Dampf entspricht.

Es schien mir nothwendig, zur Entscheidung neue, aus unzweifelhaften chemischen Thatsachen entlehnte Argumente aufzusuchen.

Stellen wir zuerst die Frage fest und bestimmen, was man unter den verdoppelten Formeln, um die es sich handelt, zu verstehen hat.

Diese Formeln repräsentiren binäre Gruppen doppelter Moleküle, deren jedes aus 2 Aequivalenten der Radikale gebildet ist, wie sie in den Alkoholen enthalten sind. Sie deuten an, dass im Augenblicke, wo sie frei werden, die Alkoholgruppen zusammentreten und die Verbindungen bilden:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} \text{ Methyl.}$$

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} \text{ Aethyl etc.}$$

So festgestellt, berührt die Radikalfrage eine der interessantesten Lehren der Chemie.

Wenn die Radikale im Zustande der Freiheit aus doppelten Molekülen bestehen, muss man in denselben eine Alkoholgruppe durch eine andere ersetzen und dadurch eine Reihe gemischter Radikale erhalten können. Wenn das Aethyl aus 2 Aethylgruppen besteht, muss man die eine Gruppe durch das Radikal des Butylalkohols oder des Amylalkohols ersetzen und durch diese Substitution die gemischten Radikale Aethylbutyl, Aethylamyl etc. bilden können. Diese Verbindungen existiren aber in der That, ich erhielt dieselben in zwei verschiedenen Fällen.

1) Bei Zersetzung einer Mischung aus gleichen Atomen der zwei Jodwasserstoffäther durch Natrium.

2) Durch Elektrolyse einer Mischung von Fettsäuren.

Behandelt man ein Gemisch aus Jodäthyl und Jodbutyl mit einer entsprechenden Menge Natrium, so bilden sich ausser einigen secundären Produkten Jodnatrium, Aethyl, Butyl und eine Verbindung dieser beiden Radikale, nämlich das zusammengesetzte Radikal Aethylbutyl:

$$\begin{cases} C_4H_5 \\ C_8H_9 \end{cases}.$$

Das Aethyl ist gasförmig, das Aethylbutyl ist aber eine leichte und bewegliche Flüssigkeit, welche bei 62° siedet und daher leicht von dem erst bei 106° siedenden Butyl zu trennen ist.

Das Aethylamyl $\begin{cases} C_4\,H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{cases}$ bildet sich unter denselben Umständen bei Zersetzung eines Gemisches aus Jodäthyl und Jodamyl durch Natrium. Es siedet bei 88° und kann deshalb leicht durch fractionirte Destillation von dem bei 158° siedenden Amyl getrennt werden. Es dreht die Polarisationsebene wie das Amyl nach rechts, ein Umstand, welcher deutlich zeigt, dass das Amyl darin unverändert enthalten ist.

Durch gleiche Zersetzung des Jodbutyl und Jodamyl habe ich aueh das Butylamyl $\begin{cases} C_8\,H_9 \\ C_{10}H_{12} \end{cases}$ erhalten, so wie durch elektrolytische Zerlegung einer Mischung aus valeriansaurem und önanthsaurem Kali das Butylcapryl

$$\begin{cases} C_8\,H_9 \\ C_{12}H_{13} \end{cases}$$

erhalten werden konnte. Sein Siedepunkt liegt bei 155°, so dass es leicht von dem bei 106° siedenden Butyl und dem erst bei 202° siedenden Capryl, welche gleichzeitig entstehen, getrennt werden kann.

Die Umstände, unter welchen sich diese zusammengesetzten Radikale bilden, so wie ihre physikalischen Eigenschaften, unter welchen hauptsächlich das Drehungsvermögen des Aethylamyl zu beobachten ist, werfen ein klares Licht auf ihre Zusammensetzung. Ueberdies lässt die Vergleichung ihrer Eigenschaften mit denjenigen der *normalen Radikale* keinen Zweifel über die Stelle, welche

sie in der Reihe einnehmen und folglich über ihr wahres Aequivalent, wie folgende Tabelle zeigt.

Radikale.	Zusammensetzung.	Spec. Gewicht bei 0°	Spec. Gew. ihres Dampfes		Siedepunkte.
			Gefunden.	Berechnet.	
Aethylbutyl	$C_{12}H_{14} = \left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_8H_9\end{matrix}\right.$	0,7011	3,053	2,962	62°
Aethylamyl	$C_{14}H_{16} = \left\{\begin{matrix}C_4\,H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right.$	0,7069	3,522	3,455	88°
Methylcapryl?	$C_{14}H_{16} = \left\{\begin{matrix}C_2\,H_3\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right.$	—	3,426	3,455	82°?
Butyl	$C_{16}H_{18} = \left\{\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right.$	0,7057	4,070	3,939	106°
Butylamyl	$C_{18}H_{20} = \left\{\begin{matrix}C_8\,H_9\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right.$	0,7247	4,465	4,423	132°
Amyl	$C_{20}H_{22} = \left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right.$	0,7413	4,956	4,907	158°
Butylcapryl	$C_{20}H_{22} = \left\{\begin{matrix}C_8\,H_9\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right.$	—	4,917	4,907	155°
Capryl	$C_{24}H_{26} = \left\{\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right.$	0,7574	5,983	5,874	202°?

Es ist aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, dass die Zahlen für die Zusammensetzung, Dampfdichte und Siedepunkte der normalen und zusammengesetzten Radikale einer fast regelmässigen Progression folgen und eine Art von Uebereinstimmung zwischen der Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften zeigen.

Diese Uebereinstimmung ist sehr natürlich und erklärt sich leicht, wenn man für das Butyl, Amyl und Capryl die doppelten Formeln

$$\begin{matrix}C_8H_9 & C_{10}H_{11} & C_{12}H_{13}\\ C_8H_9 & C_{10}H_{11} & C_{12}H_{13}\end{matrix}$$

annimmt, während sie gestört werden würden, wenn man diesen Radikalen die einfachen Formeln beilegen wollte:

$$C_8H_9 \quad C_{10}H_{11} \quad C_{12}H_{13}.$$

VI.

Ueber die Constitution der Aether.

Von

Béchamp.

(Compt. rend. t. XLI. (No. 1.) 1855, p. 23.)

In einer früheren Abhandlung*) habe ich gezeigt, dass sich das Monohydrat der Essigsäure gegen das Phosphorchlorür wie eine Mischung von Wasser und wasserfreier Essigsäure verhält und dass diese Säure in diesem Zustande wie essigsaures Hydrogenoxyd betrachtet werden kann u. s. w.

In der gegenwärtigen Abhandlung werde ich zu beweisen suchen, dass der Alkohol in gewissen Fällen wirklich wie ein Hydrat und die Aether wie Salze des Aethyloxyds oder des Hydrats von Doppeltkohlenwasserstoff betrachtet werden können.

Wenn die Constitution der zusammengesetzten Aether die ist, welche die Aethyltheorie dem Alkohol zuschreibt, und die ich für die Monohydrate der Säuren festzustellen gesucht habe, so müssen diese Aether mit dem Phosphorchlorür Aethylchlorür und das Chlorür des Radikals der organischen Säure geben.

Ich habe den Versuch mit dem Essigäther angestellt. Der vollkommen reine und trockne, bei 74° siedende Essigäther mischt sich in allen Verhältnissen mit Phosphorchlorür, während sich die Temperatur kaum erhöht. Wird die Mischung in der Kälte oder bei 100° in eine Glasröhre eingeschlossen, so zeigt sich keine Reaction, erhöht man die Temperatur auf 160—180°, so überziehen sich die Röhrenwände mit phosphoriger Säure und nach 24-stündiger Einwirkung ist die Umwandlung fast vollendet. Die in der Röhre befindliche Flüssigkeit ist vollkommen farblos, sie ist ein Gemisch aus Chlorwasserstoffäther und Chlor-

---

*) *Dies. Journ. Bd. LXV, p. 495.*

acetyl mit ein wenig unzersetzter Substanz. Es entsteht dabei keine Chlorwasserstoffsäure.

$$3C_4H_3O_3, C_4H_5O + 2PCl_3 = PO_3 + 3C_4H_3O_2Cl + PO_3 + 3C_4H_5Cl.$$

Das Chloracetyl siedete bei 55—57° und zeigte alle Eigenschaften eines reinen Produkts. Ferner habe ich gefunden, dass sich die wasserfreie Essigsäure mit Phosphorchlorür in Chloracetyl umbildet. Der gewöhnliche Aether giebt unter denselben Umständen das gleiche Resultat, wovon wir uns, Jacquemin und ich, durch den Versuch überzeugten. Der wasserfreie Aether mischt sich mit Phosphorchlorür ohne merkliche Temperaturerhöhung und in allen Verhältnissen; enthält er Wasser oder Alkohol, so findet bei der Mischung ausserordentlich heftige Einwirkung statt. Wir bedienten uns nur sehr reinen und trocknen Aethers. Erst bei 180—200° fand eine Einwirkung statt und nach Verlauf von 20 Stunden hatte sich die Röhre mit einer dicken Kruste überzogen. Beim Oeffnen der Röhre entwickelte sich der in reichlichem Maasse gebildete Chlorwasserstoffäther plötzlich.

$$3C_4H_5O + PCl_3 = 3C_4H_5Cl + PO_3.$$

Nur zersetzt sich vermöge der höhern Temperatur die phosphorige Säure zum Theil, so dass die feste Masse, welche die Glaswände bedeckt, ein Gemenge aus phosphoriger Säure, Phosphorsäure und rothem Phosphor ist. Unter den Zersetzungsprodukten tritt keine Chlorwasserstoffsäure auf.

Auf gleiche Weise untersuchten wir die Wirkung des Phosphorchlorür auf absoluten Alkohol. Das in Alkohol getröpfelte Phosphorchlorür reagirte mit seltener Heftigkeit, obgleich die Retorte mit einer Kältemischung umgeben war. Wir beobachteten dabei Folgendes: Im ersten Momente entwickelt sich unzweideutig Chlorwasserstoffsäure, dann hörte dieselbe auf, bis sie bei Erwärmung des Destillationsapparats aufs Neue begann. Die Entwicklung der Chlorwasserstoffsäure war sehr reichlich, die Menge des Chlorwasserstoffäthers sehr bedeutend. Beim Destilliren des Rückstandes in der Retorte erhielten wir ein sehr

widrig, knoblauchartig riechende Flüssigkeit, welche der von Williamson beschriebene phosphorigsaure Aether ist. In der Retorte blieb wasserhaltige phosphorige Säure zurück. Die Reaction scheint nach folgenden Formeln vor sich zu gehen:

Erster Zeitraum:

$$3C_4H_5O, HO + 2PCl_3 = 3HCl + PO_3 + 3C_4H_5Cl + PO_3;$$

Zweiter Zeitraum:

$$2PO_3 + 2C_4H_5O, HO = PO_3, 3HO + PO_3, 3C_4H_5O.$$

Die Menge des phosphorigsauren Aethers ist immer sehr gering, von 100 Grm. Alkohol erhielten wir bei 190° nur einige Grammen, denn trotz der Entwicklung der Chlorwasserstoffsäure wirkt dennoch ein Theil derselben ätherbildend auf den Alkohol ein.

Um die Zusammensetzung des Chlorwasserstoffäthers zu constatiren, begnügten wir uns nicht mit der grünen Flammenfärbung und damit, dass sein Siedepunkt bei + 11° lag, sondern wandelten ihn in Schwefelwasserstoffäther um und diesen in die von Loir erhaltene Verbindung mit Quecksilberchlorid. Durch diese Verbindung ist es, wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser, möglich, Spuren von Schwefelwasserstoffäther und in Folge dessen sehr geringe Mengen Chlorwasserstoffäthers zu erkennen.

Aus diesen Versuchen scheint mir hervorzugehen, dass der Alkohol und die Aether der einbasischen Säuren Verbindungen derselben Ordnung sind und durch Vereinigung des Aethyloxyds mit der wasserfreien Säure entstehen, weil jede der Verbindungen, deren Existenz man darin annimmt, sich so verhält, wie sie es im isolirten Zustande thun würde. Die Verdichtung der Elemente im Alkohol und in den zusammengesetzten Aethern ist übrigens dieselbe und das Verhalten ist so, als ob die 2 Vol. Aethyloxyddampf und die 2 Vol. des Wasserdampfs oder der wasserfreien Säure sich ohne Condensation verdichtet hätten, wie man es im Allgemeinen bemerkt, wenn 2 Gase sich zu gleichen Volumen verbinden.

Die Wirkung des Phosphorchlorürs auf die Aether und die Entdeckung der zweibasischen Natur der Salicylsäure beseitigt *die Anomalie*, welche das Gaultheriaöl zeigte.

Letzteres wird Salicylmethylsäure und seine Aethylverbindung Salicylweinsäure.

Die wasserfreie Salicylsäure würde $C_{14}H_4O_4$ das Salicylid Gerhardt's sein. Der Methylsalicyläther oder die Salicylmethylsäure würde $C_{14}H_4O_4, C_2H_3O, HO$ und die salicylmethylsauren Salze $C_{14}H_4O_4, C_2H_3O, MO$ sein. Wenn sich dies so verhält, erklärt sich sehr leicht nach Lavoisier's Theorie die Bildung des benzoësauren Methylsalicyls, welches Gerhardt durch Reaction des Chlorbenzoyls auf Gaultheriaöl erhielt, so wie auch die Entwicklung hierbei nothwendig auftretender Salzsäure.

$$C_{14}H_4O_4, C_2H_3O, HO + C_{14}H_5O_2Cl = ClH + C_{14}H_4O_4, C_2H_3O, C_{14}H_5O_3.$$

Die wasserfreie Benzoësäure ersetzt das als Chlorwasserstoffsäure entwickelte Wasser, Methylsalicylchlorür konnte sich nicht dabei bilden. Gerhardt hat gezeigt, dass das Phosphorchlorid das Gaultheriaöl in Methylchlorür und Salicylchlorür umwandelt, wie sich aus folgender Vergleichung ergiebt:

$$2C_{14}H_5O_5, C_2H_3O + 2PCl_5 = PO_2Cl_3 + 2C_{14}H_5O_4Cl + PO_2Cl_3 + 2C_2H_3Cl.$$

Eine Reaction, welche identisch mit der von mir beschriebenen ist, und in Folge deren der Essigäther zu Chloräthyl und Chloracetyl wird, mit dem Unterschiede, dass, da $C_{14}H_5O_5$ noch Wasserstoff als Wasser enthält, sich zugleich Chlorwasserstoffsäure erzeugt. Die Frage endlich, warum $C_{14}H_5O_5 = C_{14}H_4O_4, HO$ nicht seinen ganzen Wassergehalt in Verbindung als Chlorwasserstoffsäure entwickelt, ist dieselbe wie die: warum entwickelt der Aether, das Hydrat des Doppeltkohlenwasserstoffs, keine Salzsäure in Gegenwart von PCl_3?

Diese Frage beabsichtige ich in einer künftigen Abhandlung zu lösen.

VII.

Die Hypogäsäure, eine neue Fettsäure.

Ausser der Arachinsäure, welche Gössmann in dem Erdnussöl früher (s. dies. Journ. LXI, p. 236) fand, haben A. Gössmann und H. Scheven (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, p. 230) in demselben Oel noch eine andere fette Säure aus der Reihe der Oelsäure $C_nH_{n-2}O_4$ gefunden, welche sie Hypogäsäure nennen. Man erhält sie aus dem verseiften Oel durch Zersetzung der Seife, mehrmaliges Umschmelzen der Säuren in Wasser, Lösen in Alkohol, Fällen der Lösung mit essigsaurer Magnesia und Ammoniak und Hinstellen des Filtrats, nachdem es mit überschüssiger Bleizuckerlösung und Ammoniak versetzt ist. Wenn sich nichts mehr ausgeschieden, wird der Niederschlag gepresst und mit Aether völlig erschöpft. Die ätherische Lösung des Bleisalzes wird bei möglichstem Luftabschluss durch verdünnte Salzsäure zerlegt, das Chlorblei abfiltrirt und das Filtrat mit ausgekochtem Wasser geschüttelt. Die obenaufschwimmende ätherische Lösung der Säure, von dem grösseren Theil des Aethers durch Destillation befreit, setzt bei niedriger Temperatur gelbliche Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol weiss und nadelförmig werden. In der Lösung bleibt eine gelbliche, wahrscheinlich durch Oxydation veränderte Säure, die aber auch in niedriger Temperatur zu gelblichen, sternförmig gruppirten Nadeln erstarrt, und durch Umkrystallisiren aus Alkohol sich rein erhalten lässt.

Die reine Säure besteht aus nadelförmigen Aggregaten, ist leicht in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 34 bis 35° C., verseift sich schon in der Kälte ziemlich leicht, färbt sich an der Luft gelblich bis röthlich, riecht dann ranzig und reagirt nun sauer. Die veränderte Säure krystallisirt nur schwierig in sehr niedriger Temperatur.

Die Analyse der unter möglichstem Luftabschluss bei 100° getrockneten Säure gab folgende Zahlen:

				Berechnet.
C	75,50	75,78	75,51	75,59
H	11,70	11,81	11,79	11,81

entsprechend der Formel $C_{32}H_{30}O_4 = \dot{H}C_{32}H_{29}O_3$.

Das *Kupfersalz* wurde dargestellt durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in die alkoholische Lösung der Säure und Versetzen dieser Lösung mit alkoholischer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd. Bei stärkerer Abkühlung schied sich eine blaue körnige Verbindung aus, die vorsichtig und schnell getrocknet sich nicht veränderte, in Alkohol sich löste und bei 75° durchscheinend pflasterartig wurde. Bei 100° getrocknet bestand sie aus:

			Berechnet.
C	67,23	67,30	67,36
H	10,47	10,32	10,17

entsprechend der Formel $\dot{C}uC_{32}H_{29}O_3$.

Das *Barytsalz*, auf ähnliche Art wie das Kupfersalz dargestellt, scheidet sich sogleich als weisser körniger Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen fast völlig wieder löst und krystallinisch dann ausscheidet. Die Analyse gab die Formel $\dot{B}aC_{32}H_{29}O_3$.

Die *Aetherverbindung* wurde durch Behandlung der in 95-procentigem Alkohol gelösten Säure mit Chlorwasserstoffgas gewonnen. Durch Wasser von der anhängenden Salzsäure und durch Alkohol von der beigemengten Oelsäure befreit, ist er schwerer als Alkohol und leichter als Wasser, nicht flüchtig, etwas gelblich gefärbt (vielleicht durch anhängenden Oelsäureäther), unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol. Im Kohlensäurestrom bei 100—120° getrocknet besteht die Verbindung aus:

				Berechnet.
C	76,56	76,91	76,72	76,59
H	12,01	11,92	11,93	12,05

entsprechend der Formel $C_{36}H_{34}O_4 = C_4H_5H + C_{32}H_{29}O_3$.

Ausser dieser Säure konnten die Verf. in dem Erdnussöl keine weitere fette Säure, die zur Reihe $C_nH_{n-2}O_4$ gehört, auffinden, wenigstens gab die sämmtliche aus der *ätherischen* Lösung des Bleisalzes abgeschiedene Säure

eines neu verseiften Antheils Oel, mit Alkohol ätherificirt, keinen andern Aether als den zuletzt angeführten.

Mit den übrigen Salzen der Säure und deren Zersetzungsprodukten sind die Verf. noch beschäftigt.

VIII.

Ueber die schleimsauren Salze der Alkalien.

Um die zweibasische Natur der Schleimsäure darzuthun, hat S. W. Johnson (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, pag. 224) ausser den beiden bekannten Verbindungen, dem $(\dot{K}\dot{H})\bar{M}u$ und $(\dot{A}e\dot{H})\bar{M}u$ auch andere saure Alkalisalze dargestellt.

Das saure Kalisalz erhielt er, wie Hagen, in feinen Nadeln, die bei 100° aus $(\dot{K}\dot{H})\bar{M}u + 2\dot{H}$ bestehen.

Saures schleimsaures Natron erhält man, wie das Kalisalz, wenn 1 Theil Schleimsäure mit Natron gesättigt und dann noch 1 Theil Schleimsäure hinzugefügt wird, in farblosen, glänzenden Prismen, die an der Luft Wasser verlieren und undurchsichtig werden. Das frisch dargestellte und zwischen Papier gepresste Salz enthält 7 Atome Krystallwasser. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

Atome.		Gefunden.			Berechnet.
$\dot{N}a$	1	10,76	10,75	—	10,51
$\dot{H}$	1	—	—	—	3,05
$\bar{M}u$	1	—	—	—	65,08
$\dot{H}$	7	21,96	21,22	21,57	21,36

$$(\dot{N}a\dot{H})\bar{M}u + 7\dot{H}.$$

Das *saure Ammoniaksalz*, wie das vorige dargestellt, scheidet sich in dünnen messbaren Prismen aus, die in Wasser viel löslicher sind als die neutralen Salze. Sie bestehen aus:

Atome.		Gefunden.			Berechnet.
$N\dot{H}_4$	1	10,51	10,48	10,50	10,61
$\dot{H}$	1				3,67
$\bar{M}u$	1				78,37
$\dot{H}$	2	7,34	—	7,30	7,35

$$(N\dot{H}_4\dot{H})\bar{M}u + 2\dot{H}.$$

Als eine grosse Menge des sauren Ammoniaksalzes dargestellt wurde, schieden sich eigenthümliche durchsichtige Krystalle aus, von denen einige 4,75 p. C. Wasser und 14,23 p. C. Ammoniumoxyd, andere 6,31 p. C. Wasser und 11,85 p. C. Ammoniumoxyd enthielten. Die ersteren bestanden also in 100 Theilen aus 64,76 $(N\dot{H}_4\dot{H})\bar{M}u + 2\dot{H}$ und 34,62 $(N\dot{H}_4)_2\bar{M}u$, die letztern aus 85,84 p. C. $(N\dot{H}_4\dot{H})\bar{M}u + 2\dot{H}$ und 12,90 p. C. $(N\dot{H}_4)_2\bar{M}u$. Es scheint also das neutrale mit dem sauren Salz in unbestimmten Verhältnissen zusammenkrystallisiren zu können. Ob die beiden untersuchten Proben gleiche Krystallgestalt hatten, wie es schien, und ob beide Salze isomorph sind, bedarf näherer Untersuchung.

Wird das saure schleimsaure Ammoniak verdampft, so scheidet sich Schleimsäure ab und es wird neutrales gebildet, und verdampft man neutrales, so verflüchtigt sich Ammoniak. In beiden Fällen sind also die Umstände gegeben, unter denen Gemenge oder Verbindungen des neutralen mit dem sauren Salz sich ausscheiden können.

Bei der Darstellung der Ammoniaksalze muss lange gekocht und viel Wasser zugesetzt werden, ehe die Schleimsäure sich auflöst, aber nachher muss die Lösung stark eingedampft werden, ehe sich Krystalle ausscheiden.

Die trocknen Destillationsprodukte des sauren schleimsauren Ammoniaks scheinen dieselben zu sein, wie sie Malaguti für das neutrale Salz angiebt, nämlich kohlensaures Ammoniak, Bipyromucamid und Gase. Ausserdem erhielt der Verf. ein wenig eines brenzlichen gelben Oeles, welches in Wasser löslich ist und unter 100° zu sieden scheint. Es bräunt sich schnell an der Luft und soll später genauer untersucht werden.

IX.

Ueber die Erscheinungen der Fluorescenz mit Hinblick auf die der Phosphorescenz und die des elektrischen Lichtes.

Von

H. Osann.

(A. d. Verh. d. Würzb. phys.-med. Ges. Bd. V.)

Der Opalescenz, der Eigenschaft mancher durchscheinender Körper in verschiedenen Richtungen betrachtet, verschieden gefärbt zu erscheinen, hatte man lange Zeit die Aufmerksamkeit nicht geschenkt, welche sie verdient. Durch Beobachtungen, welche von John Herschel und Dawid Brewster an einer Auflösung von schwefelsaurem Chinin in Wasser gemacht wurden, erhielt der Gegenstand eine höhere wissenschaftliche Bedeutung. Stellt man eine Auflösung dieses Salzes in einem cylinderförmigen Glase auf einen Tisch so gegen ein Fenster, dass die einfallenden Lichtstrahlen durch die Flüssigkeit hindurchgehen können, so gewahrt man, wenn man dieselbe von der Kehrseite des Glases von oben herab betrachtet, an der vorderen Seite, da wo die Flüssigkeit das Glas berührt, eine dünne Schicht von himmelblauer Farbe. Schöner noch und belehrender fällt dieser Versuch aus, wenn man mit einem biconvexen Glase von kurzer Brennweite von oben herab Licht in die Flüssigkeit gelangen lässt. Man sieht jetzt einen Lichtkegel von himmelblauer Farbe in einer farblosen durchsichtigen Flüssigkeit, eine gewiss höchst überraschende Erscheinung. Herschel machte ausserdem noch die Beobachtung, dass Licht, welches diese blaue Färbung hervorbringt, das Vermögen verloren hat, dieselbe Erscheinung in einer zweiten Flüssigkeit zu erzeugen, also qualitativ verändert worden ist. Diese an der Oberfläche der Flüssigkeit stattgefundene Veränderung nennt er eine *epipolische* und Licht, welches diese Veränderung erlitten

hat, *epipolisirt.* — Von den Physikern wurde diese Erscheinung als ein Fall der inneren Dispersion des Lichtes charakterisirt. — Dies sind die Thatsachen, welche der äusserst sorgfältigen Untersuchung des Engländer Stoke über diesen Gegenstand vorangegangen sind.

Die vorzüglichsten Körper, welche Stoke seiner Untersuchung unterwarf, sind folgende: Ein grüner Flussspath von Alston-Moor, welcher in einer gewissen Richtung betrachtet, blau aussieht, also eine bläuliche Dispersion des Lichtes zeigt, ein gelbgrünliches Glas, welches unter dem Namen Kanarienglas bekannt ist (man nennt in Deutschland die Farbe: annagrün), es zerstreut ein lebhaft grünes Licht, eine Auflösung von schwefelsaurem Chinin in Wasser, der man ein Paar Tropfen Schwefelsäure zugesetzt hat, mit blauer Lichtzerstreuung, ein Aufguss der Rinde von Rosskastanien (*Aesculin*) mit gleich gefärbter Lichtzerstreuung, ein weingeistiger Auszug von Stechapfelsamen (*Datura Stramonium*), welcher bläulich-grünes Licht zerstreut, ein eben solcher von Curcumawurzel von gleicher Farbe der Lichtzerstreuung, nur schwächer, eine weingeistige Lösung von Blattgrün, welche rothes Licht dispersirt, ein weingeistiger Auszug von Lakmus, mit gelber Lichtzerstreuung und noch einige von geringerem Belange. — Da diese Lichtausscheidung von besonderer Art ist und sie dem Flussspath ebenfalls zukommt, so hat sich Stoke veranlasst gefunden, ihr den Namen Fluorescenz beizulegen. Wir können die wichtigen Erfolge, zu welchen er bei seiner Untersuchung gelangt, in folgende Abschnitte zusammenstellen:

1) Durch einen schmalen Schlitz in senkrechter Richtung in dem Laden eines dunklen Zimmers liess er einen Strahl Sonnenlicht in dasselbe gelangen und erzeugte, indem er es durch drei Münchner Flintglasprismen leitete, ein reines Farbenspectrum und zwar in horizontaler Richtung. Er brachte jetzt in ein Reagensglas eine Auflösung von schwefelsaurem Chinin in Wasser, nachdem er zuvor die eine Seite mit schwarzem Papier beklebt und in dasselbe einen Schlitz in der Längenrichtung des Glases gemacht hatte. Hierauf bewegte er das Gläschen in senk-

rechter Richtung von dem rothen Ende nach dem blauen des Spectrums. Bei dieser Wandlung zeigte sich nichts Auffallendes, die farbigen Strahlen des prismatischen Spectrums gingen durch die Flüssigkeit, als wenn es Wasser wäre. Als er aber mit der Röhre fast das äusserste Violett erreicht hatte, erschien auf einmal ein blauer Schein von Licht quer durch dieselbe. Bei weiterer Bewegung in derselben Richtung nahm das blaue Licht an Intensität zu, nachher ab und verschwand dann. — Es ist gewiss eine höchst interessante Erscheinung, eine Flüssigkeit erst mit blauem Licht erglänzen zu sehen in dem Augenblicke, in welchem sie aus den sichtbaren Strahlen in die nicht sichtbaren übertritt. — Es geben uns daher diese Flüssigkeiten ein Mittel an die Hand, die nicht sichtbaren Strahlen sichtbar zu machen. — Stoke drückt sich über diesen Versuch folgendermassen aus. Er sagt, die fluorescirenden Flüssigkeiten haben die Eigenschaft, die Brechbarkeit der Lichtstrahlen zu verändern. Die nicht sichtbaren, oder, wie man sich auch ausdrücken kann, die ultravioletten Strahlen, werden durch die Auflösung von schwefelsaurem Chinin in brechbare blaue Strahlen verwandelt und hierdurch dem Auge sichtbar.

2) Folgende Thatsachen können als eine Bestätigung der so eben ausgesprochenen Ansicht angesehen werden. Stoke brachte mittelst eines biconvexen Glases einen blauen Lichtkegel in einer Auflösung von schwefelsaurem Chinin hervor. Als er jetzt ein blassrauchfarbenes Glas zwischen das convexe Glas und die Flüssigkeit hielt, verschwand der Kegel, hielt er aber das Glas dicht an das Auge und betrachtete den blauen Kegel in der Flüssigkeit, so erschien er wieder. — Ein anderes Glas von Flohfarbe zeigte gerade das entgegengesetzte Verhalten.

Diese Thatsachen stehen vollkommen im Widerspruch mit unserer gewöhnlichen Farbenlehre. Wenn ein rauchfarbenes Glas die Bildung des blauen Lichtkegels verhindert, so erklären wir dies aus der Annahme, dass dies so gefärbte Glas die Eigenschaft besitzt, die blauen Lichtstrahlen zu verschlucken. Dieselbe Wirkung müsste es nun ausüben auf die blauen Lichtstrahlen, welche der in

der Flüssigkeit befindliche blaue Kegel aussendet. Dies verhält sich aber, wie der Versuch nachweist, nicht so. Die Flüssigkeit besitzt daher die Eigenschaft, die brechbarsten Lichtstrahlen in weniger brechbare zu verwandeln. Bei dem ersten Versuch, bei welchem das rauchfarbene Glas zwischen dem convexen Glas und der Flüssigkeit gehalten wird, verschwindet der Lichtkegel, weil dieses Glas die Eigenschaft hat, die ultravioletten Strahlen zu verschlucken. Es verschluckt aber nicht die blauen, in welche erstere durch die Flüssigkeit verwandelt werden, daher sieht diese das Auge, wenn das Glas zwischen das Auge und die Flüssigkeit gebracht wird. Das flohfarbene Glas hingegen lässt die ultravioletten Strahlen hindurch und verschluckt die blauen.

3) Eine noch höhere wissenschaftliche Bedeutung erhalten diese Versuche durch folgende Beobachtungen: Man fange in einem dunkeln Zimmer das Farbenspectrum auf der Wand eines Glasgefässes auf, welches nicht rund, sondern mit ebenen parallelen Seitenflächen versehen ist, und welches eine fluorescirende Flüssigkeit, z. B. eine Auflösung von schwefelsaurem Chinin in Wasser enthält. Die weniger brechbaren Strahlen gehen ungehindert durch die Chininlösung hindurch, wie durch Wasser, so dass man an der Vorderfläche des Gefässes von dem rothen Ende des Spectrums nichts sieht. Erst im Blau beginnt die Fluorescenz. Sie bewirkt, dass man auf der Vorderseite einen Farbenstreifen von zerstreutem Licht erblickt, welcher zwischen den dunkeln Streifen *G* und *H* des Spectrums beginnend, sich noch weit über die violette Grenze des gewöhnlichen Spectrums hinaus erstreckt. — Der Anfang der Dispersion der Lichtstrahlen ist verschieden nach der Natur der mehr oder weniger brechbaren Strahlen. Bei der Stechapfeltinctur beginnt die Dispersion früher, bei dem Buchstaben *F*, und bei der Blattgrünlösung fängt dieses eigenthümliche Spectrum bei den brechbaren rothen Strahlen an und geht über die violette Grenze des Spectrums hinaus. — Es geht demnach aus diesem Versuche mit Entschiedenheit hervor, dass wir es hier mit zwei Lichtmengen von verschiedener Art zu thun haben. Die

eine ist das gewöhnliche Licht, welches durch das Prisma in die bekannten farbigen Strahlen zerfällt, welche durch die Flüssigkeit unverändert hindurchgehen. Die andere wird in ihrem Gang aufgehalten und bringt die Opalescenz hervor. Sie wird dispersirt und giebt ein neues Farbenspectrum, das innerhalb des alten beginnt und über die Grenze des gewöhnlichen hinausgeht. — Die Anstellung dieses Versuches wird sehr dadurch erleichtert, dass man anstatt der fluorescirenden Flüssigkeiten Papierstreifen anwenden kann, welche mit diesen getränkt sind. Bringt man z. B. ein mit Curcumatinctur getränktes Papier in ein lineares horizontales Farbenspectrum, so erscheint es weit über die schwarze Linie *H* hinaus verlängert. Vom rothen Ende bis in die Gegend des Streifens erscheinen die Farben des prismatischen Spectrums vermindert, von da an aber bildet das Spectrum einen schmutzig-grünen Lichtstreif, aus welchem die schwarzen Linien *G*, *H* und die dem ultravioletten Theile des Spectrums angehörigen mit grosser Deutlichkeit zu sehen sind.

Noch entscheidender für die Zweierleiheit der hier auftretenden Lichtmengen ist folgender Versuch: Betrachtet man ein solches Spectrum durch ein Prisma, dessen Kanten mit der Längenrichtung des Spectrums parallel laufen, so gewahrt man merkwürdigerweise zwei ganz von einander zu unterscheidende Spectra. Das erste, welches das durch die gewöhnlichen Lichtstrahlen hervorgebrachte ist, fällt schräg von der Linken zur Rechten abwärts in einer Stellung, die es nach dem Brechungsvermögen der einzelnen Lichtstrahlen einnehmen muss, das andere läuft rechter Hand davon seitwärts. In Beiden ist das blaue Ende unten, das rothe oben. Letzteres gehört den dispersirten Lichtstrahlen an.

4) Lichtstrahlen, welche durch eine Chininlösung gegangen sind, haben die Fähigkeit verloren, in einer zweiten Menge derselben Flüssigkeit diese Erscheinung hervorzubringen.

Eben so verhalten sich auch die anderen fluorescirenden Flüssigkeiten. Man kann daher sagen, dass diese Flüssigkeiten die Eigenschaft besitzen, die nicht sichtbaren

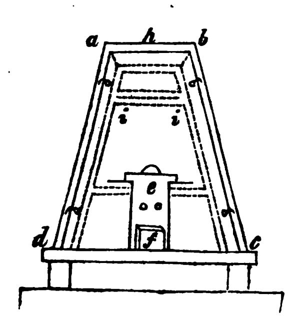
Lichtstrahlen in sichtbare zu verwandeln. Sind daher diese Lichtstrahlen verbraucht, so kann der fortgepflanzte Lichtstrahl nicht wieder eine Fluorescenz hervorbringen.

Nach einigen Versuchen, welche ich selbst mit Flüssigkeiten dieser Art angestellt habe, lässt sich ein bestimmter Ausdruck über diese Erscheinung geben. Vergleicht man die verschiedenen Flüssigkeiten hinsichtlich ihrer Fluorescenz, so findet man, dass die in die Flüssigkeiten eindringenden Lichtstrahlen sie bis zu einer gewissen Tiefe leuchtend machen, welche verschieden ist, je nach der Natur der verschiedenen Flüssigkeiten. Man wird behaupten können, dass die Flüssigkeiten, welche ein stärkeres fluorescirendes Vermögen besitzen, die einfallenden Lichtstrahlen auf eine grössere Länge zur Fluorescenz bringen werden, als die, denen dieses Vermögen in einem geringeren Grade zukommt. Ist nun das Gefäss, in welchem die fluorescirende Flüssigkeit sich befindet, von der Breite, dass der Lichtstrahl bereits das Ende seiner Fluorescenz darin erreicht hat, so kann er in einer zweiten Flüssigkeit keine Fluorescenz mehr hervorbringen.

5) Hinsichtlich des fluorescirenden Vermögens verschiedener Lichtstrahlen hat Stoke folgende Beobachtung gemacht: Kerzenlicht, so wie Flammen von Camphin erwiesen sich schlecht wirkend. Sie enthalten daher sehr wenige nicht sichtbare Strahlen. Die auf Holzkohlen brennende Salpeterflamme hatte eine gute Wirkung, eben so das Licht, welches beim Aufblitzen des Schiesspulvers entsteht. Die schwach leuchtende Flamme der Weingeistlampe bringt eine gute Wirkung hervor. Fast eben so wirkt eine Naphtaflamme. Die Aetherflamme wirkt weniger gut. Eine besonders starke Wirkung bringt eine Wasserstoffflamme hervor. Die Flamme des Schwefelkohlenstoffes bringt bei den meisten fluorescirenden Körpern eine viel stärkere Wirkung hervor, als die des Alkohols. Die Strahlen, welche sie hervorbringt, sind ausserdem von anderer Art, als die des Alkohols. Sie bringt dicht an der Oberfläche einer weingeistigen Guajaklösung blaues dispersirtes Licht hervor, was die Flamme des Alkohols nicht thut.

Sehr merkwürdig ist die Beobachtung, dass elektrische Funken selbst in sehr verdünnten Lösungen eine starke Dispersion hervorbringen. Es hängt jedoch die Natur des Erfolges zum grossen Maasse von dem Charakter des Funkens ab. Ein schwach verästelter Funke, der nur wenig Licht gab und wenig Geräusch machte, erzeugte eine Beleuchtung, die sich bis zu beträchtlicher Tiefe erstreckte und sehr viel stärker war, als die, welche eine Weingeistflamme hervorbrachte. Die Strahlen, welche diese bewirkten, gingen in grosser Menge durch eine Glasplatte, die zwischen den Funken und der Oberfläche der Flüssigkeit eingeschoben wurde, hingegen bewirkte ein heller linearer Funke, der mit einem scharfen Knacken begleitet war, eine Beleuchtung, welche auf eine äusserst dünne, dicht an der Oberfläche der Flüssigkeit liegende Schicht beschränkt war. Die Strahlen, die diese gaben, wurden vom Glas aufgefangen, obwohl von Quarz durchgelassen. Dasselbe war der Fall bei der Entladung einer Leidner Flasche, sie erzeugte ein helles, auf die Oberfläche beschränktes Licht.

Bevor ich die hier vorliegenden Versuche von Stoke mit meinen früheren über Phosphorescenz in Zusammenhang bringe, will ich erst die Versuche aufführen, welche ich selbst über diesen Gegenstand angestellt habe. — Als ich mich entschloss, die vorzüglichsten Versuche von Stoke zu wiederholen, dachte ich zuerst daran, mir einen bequemen Apparat zur Darstellung derselben einzurichten. Dieser ist hier in der Figur dargestellt. *a b c d* ist ein Kasten aus Latten und Pappe zusammengefügt, der aus vier Wänden besteht, welche mittelst Haken an einander befestigt werden. Das Innere des Kastens ist schwarz angestrichen. Auf der Seite, welche dem Licht zugekehrt wird, befindet sich eine Oeffnung, welche durch zwei Schieber von Pappe verschlossen werden kann. In dem einen Schieber, der hier abge-



bildet ist, befinden sich zwei Oeffnungen, deren Durchmesser 3,5''' beträgt, in einem anderen, gleich grossen, ist in der Mitte ein biconvexes Glas angebracht. Auf beiden Schiebern ist zu unterst ein Klötzchen (*f*) befestigt, um gefärbte Gläser oder andere Gegenstände darauf stellen zu können. Die Wand, welche die Rückseite bildet, enthält zwei Thüren, eine grössere (*ii*) um Gegenstände in den Kasten stellen zu können und eine kleinere über derselben, um von oben hereinzusehen. Der Kasten wird oben durch ein Brett (*h*) geschlossen. Es kann heruntergenommen werden. Man kann dann in senkrechter Richtung auf die Flüssigkeiten sehen, welche der Wirkung des Lichtes entweder durch die beiden Oeffnungen oder durch das convexe Glas ausgesetzt werden.

Ich gebe zuerst eine Beschreibung des Aussehens der vier Flüssigkeiten bei unmittelbar auffallendem Licht, mit welchen Versuche angestellt wurden.

1) Auflösung von schwefelsaurem Chinin in Wasser, versetzt mit einigen Tropfen Schwefelsäure*). Die Flüssigkeit ist farblos wie Wasser. Bei einfallendem Lichte erscheint die vordere dem Lichte zugekehrte Seite derselben, da wo sie die Glasfläche berührt, wenn man sie von der Kehrseite von oben betrachtet, blaugefärbt. Lässt man einen Lichtstrahl unter der Oberfläche der Flüssigkeit in dieselbe gelangen, so erscheint er blau von dem Einfallspunkt an mit abnehmender Stärke. Fängt man Licht mit einem biconvexen Glas auf, so kann man sowohl, indem man dasselbe über der Oberfläche der Flüssigkeit, als auch, wenn man es unter derselben hält, einen blauen Kegel in derselben erzeugen. — Was die Concentration der nachfolgenden Flüssigkeiten betrifft, so gelangt man am besten auf folgende Weise zu dem gehörigen Grade derselben. Man giesst in ein cylindrisches Glas etwas Wasser, stellt es so gegen das Fenster, dass es vom Son-

---

*) Hinsichtlich der quantitativen Zusammensetzung dieser Flüssigkeit bemerke ich, dass man auf 100 Grm. Wasser eine gute Messerspitze schwefelsauren Chinins und dann noch 3—4 Tropfen Schwefelsäure hinzusetzt.

nenlicht bestrahlt wird, und giesst nun von den weingeistigen Auszügen so viel hinein, bis die Opalescenz deutlich hervortritt. Es ist dabei zweckmässig, das Gefäss auf schwarzen Grund zu stellen.

2) Weingeistiger Auszug von Stechapfelsamen. Diese Flüssigkeit ist so stark opalescirend, dass schon gewöhnliches Tageslicht, ohne Sonnenlicht, hinreichend ist, die Opalescenz zu zeigen. — Hält man die Flüssigkeit so gegen das Licht, dass das Auge nur durchgehendes Licht empfängt, so erscheint sie gelb mit schwacher grüner Färbung. Stellt man sie auf den Tisch gegen das Licht und betrachtet sie von der Kehrseite von oben, so sieht man die Seite der Flüssigkeit, welche dem Lichte zugekehrt ist, da wo sie das Glas berührt, bläulich grün.

3) Weingeistiger Auszug von Curcuma. Die Flüssigkeit sieht bei durchgehendem Licht gelb aus. Von oben herab sieht sie an der Berührungsfläche mit dem Glase schwach grünlich.

4) Weingeistiger Auszug von Blattgrün. Bei durchfallendem Licht schwärzlich-grün. Diese Flüssigkeit unterscheidet sich von den früheren. Man sieht nämlich an der Berührungsstelle derselben mit dem Gefäss kein Roth, wohl aber erscheint die Oberfläche roth, aber es ist nöthig, sich mit dem Kopf weiter nach vorn zu biegen, so dass die von der Oberfläche reflectirten Lichtstrahlen fast senkrecht ins Auge gelangen. — Bei nachstehenden Versuchen war es mir hauptsächlich darum zu thun, den Unterschied der Wirkungen kennen zu lernen, je nachdem verschieden gefärbte Flüssigkeiten vor die Oeffnung und die fluorescirende Flüssigkeit oder zwischen diese und das Auge gebracht werden.

Die zu prüfende Flüssigkeit wurde in ein quadratisches Gläschen mit ebenen Seitenwänden gegossen. Das Gläschen wurde in den Kasten gebracht, eine der Oeffnungen wurde verstopft und durch die andere das Licht in die Flüssigkeit gesendet. Vor die Oeffnung wurde ein Flacon von Glas mit parallelen Flächen gelegt, nachdem er vorher mit der Flüssigkeit gefüllt worden war, durch welche das Licht hindurchgelassen werden sollte. Um die Wirkung zwischen

der Flüssigkeit und dem Auge zu beobachten, wurde ein gleich grosses viereckiges Gläschen auf das erstere gestellt, nachdem von derselben Flüssigkeit zu einer Höhe in dasselbe gegossen war, welche der Dicke der Flüssigkeit in dem Flacon entsprach. Die Dicke der Flüssigkeit beträgt 3‴.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

1) *Lösung von schwefelsaurem Chinin in Wasser.*

	Vor dem Auge.	Vor der Oeffnung.
1) Chromsaur. Kali (gelb)	Sichtbar (grün, offenbar Mischungsfarbe)	Fast ganz verschwunden.
2) Chlorkupfer (grün)	Sichtbar m. braun. Farbe	Verschwunden.
3) Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak (blau)	Sichtbar m. blauer Farbe	Sichtbar m. blauer Farbe.
4) Zweifach chroms. Kali (orangefarb.)	Schwach grau-grünlieh	Fast ganz verschwunden.

2) *Weingeistiger Auszug von Stechapfel-Samen.*

	Vor dem Auge.	Vor der Oeffnung.
1) Chromsaur. Kali	Gut sichtbar	Schwach sichtbar, jedoch mit nicht veränderter Farbe.
2) Chlorkupfer.	Stark sichtbar	Gut sichtbar.
3) Schwefels. Kupferoxyd - Ammoniak.	Gut sichtbar	Gut sichtbar.
4) Zweifach chromsaures Kali	Mittelmässig sichtbar	Schwach sichtbar.

3) *Weingeistige Curcumatinctur.*

	Vor dem Auge.	Vor der Oeffnung.
1) Chromsaur. Kali	Sehr schwach	Fast verschwunden.

	Vor dem Auge.	Vor der Oeffnung.
2) Chlorkupfer	Einigermaassen sichtbar	Schwach sichtbar.
3) Schwefels. Kupferoxyd - Ammoniak	Mässig sichtbar	Ziemlich gut sichtbar.
4) Zweifach chromsaures Kali	Sichtbar	Schwach sichtbar, fast erloschen.

4) *Weingeistige Lösung von Blattgrün.*

	Vor dem Auge.	Vor der Oeffnung.
1) Chromsaur. Kali	Gut sichtbar	Gut sichtbar.
2) Chlorkupfer	Fast ganz verschwunden	Sichtbar.
3) Schwefels. Kupferoxyd - Ammoniak	Sichtbar	Sichtbar.
4) Zweifach chromsaures Kali	Gut sichtbar	Sichtbar.

Wenn man diese Thatsachen mit einander vergleicht, so treten folgende Ergebnisse hervor:

1) Die Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak lässt alle die chemischen Strahlen hindurch, welche in den fluorescirenden Flüssigkeiten blau, grünlich-blau und roth geben, und verschluckt sie auch nicht, wenn sie vor's Auge gebracht wird.

2) Chlorkupfer lässt nur die chemischen Strahlen hindurch, welche blau und grünlich-blau geben, aber nicht die, welche roth erzeugen. Vor den Augen absorbirt es nur die rothen.

3) Chromsaures Kali lässt die Strahlen nicht hindurch, welche blau und grünlich-blau geben, wohl aber die, welche roth erzeugen. Vor den Augen lässt es alle Strahlen hindurch.

Leider wurde ich durch schlechtes Wetter abgehalten, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen. — Es scheint jedoch *so viel aus* ihnen hervorzugehen, dass die

gefärbten Flüssigkeiten (blau), welche sich dem violetten Ende des Spectrums nähern, diejenigen sind, welche die chemischen Strahlen in ihrer grössten Mannigfaltigkeit hindurchlassen. Hingegen lassen die gelben Flüssigkeiten, welche dem rothen Ende des Spectrums näher liegen, diejenigen nur spärlich hindurch, welche blau geben, wohl aber die, welche roth erzeugen.

Diesen Gegensatz in dem Verhalten der blauen und rothen Lichtstrahlen kann man durch folgenden Versuch recht augenscheinlich machen. Man stellt zwei Gläschen in das Innere des beschriebenen Apparats vor beide Oeffnungen, wovon das eine eine Auflösung von schwefelsaurem Chinin enthält, das andere einen weingeistigen Auszug von Blattgrün. Man sieht jetzt bei der gehörigen Beleuchtung im ersten Gläschen einen blauen fluorescirenden Lichtcylinder, im zweiten einen rothen. Man nimmt jetzt ein Gläschen mit parallelen Seitenwänden von solcher Grösse, dass damit beide Oeffnungen bedeckt werden können, und füllt es mit Chlorkupferlösung. Werden nun hiermit beide Oeffnungen bedeckt, so ist jetzt der blaue Cylinder in der ersten Flüssigkeit verschwunden, hingegen ist der rothe in der zweiten sichtbar. Bringt man hingegen die Lösung zwischen das Auge und die Flüssigkeiten, so ist der blaue Cylinder sichtbar, hingegen der rothe fast ganz verschwunden.

Der oben erwähnte Versuch, nach welchem Fluorescenz durch elektrische Funken hervorgerufen werden kann, macht den besten Uebergang zur Vergleichung des Verhaltens der fluorescirenden und phosphorescirenden Körper. Ich bemerke zuvörderst, dass hier unter Phosphorescenz die durch Insolation hervorgerufene zu verstehen ist. Es ist nun erfahrungsmässig nachgewiesen, dass die phosphorogenischen Strahlen des elektrischen Funkens, welche z. B. den cantonschen Phosphor zum Leuchten bringen, durch Quarz hindurchdringen, allein von Glas schon bei sehr mässiger Dicke aufgefangen werden. Stoke stellte folgenden Versuch hierüber an: Er brachte über cantonschen Phosphor ein Gefäss mit Wasser und liess einen elektrischen Funken darüber hinweggehen. Es wurde eine *starke Phosphorescenz* erzeugt, doch wie ihm schien, etwas

schwächer, als wenn Quarz als Zwischenmittel angewendet worden wäre. Es wurde nun das Wasser durch eine Lösung von schwefelsaurem Chinin ersetzt. Als jetzt der elektrische Funke über die Flüssigkeit hinweggeleitet wurde, kam der Phosphor nicht zum Leuchten. Aus der Vergleichung dieser Versuche ergiebt sich deutlich, dass die Fluorescenz, wie die Phosphorescenz von Strahlen derselben Art hervorgebracht werden. Stoke äussert sich über diese beiden Lichtphänomene folgendermaassen: Die allgemeinen Verhältnisse der innern Dispersion lassen sich nicht besser begreifen, als wenn man annimmt, das empfindliche Mittel sei während der Erregung durch die thätigen Strahlen selbst leuchtend. Da ich mich selbst mit Versuchen über Phosphorescenz durch Insolation beschäftigt habe, so will ich jetzt meine Erfahrungen in Beziehung auf Vorliegendes zusammenstellen. Es gelang mir durch Glühen von Pulvern, von Realgar und Schwefelantimon, welches zwischen gebrannten Austerschalen in einem hessischen Tiegel vorgenommen wurde, zwei neue Phosphore durch Insolation zu erhalten, von welchen der erste mit bläulichem, der zweite mit grünlichem Licht phosphorescirte. Ausser diesen beiden wurde noch bononischer Phosphor, welcher mit gelb-röthlichem Lichte leuchtet und mit gelbem Licht phosphorescirender cantonscher Phosphor zu den Versuchen angewendet. Ich brachte sie in ein Kästchen, in welchem sie durch Lichtstrahlen beleuchtet wurden, welche vorher durch farbige Gläser gegangen waren. Die Intensitäten der Lichtstrahlen, mit welchen sie beleuchtet wurden, waren vorher photometrisch bestimmt worden. (Poggend. Ann. Bd. III, p. 405.)

Die Ergebnisse meiner Untersuchung, welche hier in Betracht kommen, sind folgende:

1) Die der violetten Seite des Spectrums angehörenden Lichtstrahlen sind diejenigen, welchen vorzugsweise phosphorogenische Eigenschaften zukommen. Dies ist eine Bestätigung schon früher gemachter Beobachtungen. Sie stimmt mit dem Verhalten der fluorescirenden Flüssigkeiten überein.

2) Die Phosphore leuchten stets mit dem ihnen eigenen

farbigen Licht, gleichviel, durch welche farbigen Strahlen in ihnen die Phosphorescenz erregt worden ist. Ich hatte mich in Betreff dieses Punktes in meiner Abhandlung dahin ausgesprochen, dass die Ursache des Phosphorescirens wohl in dem mit den farbigen Strahlen mit durchgehenden unzersetzten Licht zu suchen sei. Die Versuche über Fluorescenz gestatten jedoch eine andere Auffassung des Gegenstandes.

Es geht aus ihnen hervor, dass farbige Strahlen andere mit sich führen, welche durch die fluorescirenden Flüssigkeiten in farbige Strahlen umgeändert werden. So sehen wir aus No. 4. unserer Zusammenstellung, wie gelbe, grüne und blaue Lichtstrahlen in der Blattgrünlösung eine rothe Fluorescenz erzeugen. Es ist daher die Möglichkeit gegeben, dass das farbige Leuchten dieser Phosphore auf gleiche Weise bewirkt werde.

3) Ich habe bei meinen Versuchen über Phosphorescenz dargethan, dass die stark leuchtenden Phosphore (es ist anzunehmen, dass ein Gleiches auch bei den schwach leuchtenden stattfinde) schon bei der Bestrahlung des gewöhnlichen Tageslichtes mit ihren Farben leuchten. Die Phosphore, an welchen ich diese Beobachtung gemacht habe, sind die von mir aufgefundenen, Realgar- und Schwefelantimon-Phosphor. Sie haben noch die Form der Austerschalen. Bei auffallendem Tageslicht sehen sie weiss aus. Das Auge ist unter diesen Umständen so sehr geblendet, dass es die phosphorische Farbe derselben nicht wahrnimmt. So wie man sie aber ins Halbdunkel hält, tritt ihre Farbe hervor. Man sieht dann den einen mit bläulichem, den andern mit grünlichem Licht leuchten. Mit Hülfe der Thatsachen über Fluorescenz lässt sich nun folgende Erklärung geben: Der Reflex des weissen Lichts rührt von den gewöhnlichen Strahlen des Spectrums her, das farbige, phosphorische Licht hingegen von den chemischen Strahlen, welche nach der Natur der Phosphore in diese oder jene farbigen Strahlen verwandelt werden. Auf diese Weise begreift man, wie sie zugleich weisses und *farbiges Licht* reflectiren können.

Ich komme nun noch zu der Beziehung der Fluorescenz zu dem elektrischen Licht. Man kann die elektrischen Lichterscheinungen offenbar in zwei Classen eintheilen, Erscheinungen des elektrischen Funkens und Lichtaussendungen, welche dadurch entstehen, dass die Körper, durch welche der elektrische Strom geleitet wird, glühend werden. Ersteres Licht lässt sich durch Funken der Maschinen, oder besser noch, weil stärker, durch den Inductionsapparat mit der Neef'schen Vorrichtung hervorbringen. Ich habe daher mit letzterem Apparat gearbeitet. Man verbindet den Inductionsapparat dergestalt mit einem Elektrometer, dass der das Blech berührende Draht die negative Elektrode bildet. Man beobachtet jetzt ein blaues Licht, welches wie ein Mantel sich um die Oberfläche des Drahtes legt. Es wurden nun folgende Flüssigkeiten in Reagensgläschen bis zu einer gewissen Höhe gegossen, diese in der Höhe der Flüssigkeit gegen das elektrische Licht gehalten und von oben in die Gläschen gesehen. Die zu diesen Versuchen angewendeten Flüssigkeiten waren: 1) Eine Auflösung von schwefelsaurem Chinin in Wasser. 2) Ein Absud der Rinde von Rosskastanien. 3) Ein weingeistiger Auszug der Samen von Stechapfel. 4) Ein gleicher von Curcumawurzeln. 5) Ein weingeistiger Auszug von Lakmus (dispersirt gelbes Licht). 6) Eine Lösung von Blattgrün in Weingeist. Das Ergebniss dieser Versuche war, dass die ersten fünf Flüssigkeiten fluorescirten, an der sechsten aber keine Fluorescenz wahrgenommen werden konnte. — Eine Wiederholung dieser Versuche gab dasselbe Resultat. Hiernach scheinen dem elektrischen Lichte die Strahlen zu fehlen, welche in der Blattgrünlösung roth erzeugen.

Ich stellte nun noch eine Reihe von Versuchen an, um die Wirkung des Lichtes eines durch den Strom glühend gemachten Platindrahtes kennen zu lernen. Zu dem Ende wurde $1^1/_2''$ langer Platindraht so befestigt, dass unter ihm Porcellanschälchen mit den oben erwähnten Flüssigkeiten gestellt werden konnten. Der Draht wurde nun durch den Strom zum Glühen gebracht und dann die Flüssigkeit nach einander darunter gestellt. Diese, so wie

die früheren Beobachtungen geschahen in einem zu dergleichen Versuchen eingerichteten, im Innern schwarz angestrichenen optischen Kabinet. Der Erfolg dieser Versuche war, dass bei keiner dieser Flüssigkeiten eine Fluorescenz wahrgenommen werden konnte. Diese Versuche wurden nun noch in der Art wiederholt, dass, nachdem von den Flüssigkeiten in Reagensgläschen gegossen worden war, diese an den glühenden Draht gehalten wurden. Man sah jetzt von oben hinein, um zu sehen, ob eine Fluorescenz eingetreten sei. Auch unter diesen Umständen konnte keine Fluorescenz wahrgenommen werden. Nur die Flüssigkeit No. 5. erglänzte mit rothem Lichte. Dies ist jedoch die gewöhnliche Farbe, welche sie besitzt. Der Versuch zeigt, dass das Licht des glühenden Drahtes viel rothe Strahlen enthält. Diese Thatsache stimmt mit Beobachtungen überein, welche ich erhielt, als ich gefärbte Papiere unter den Draht brachte.

Ich schliesse diesen Aufsatz mit der Bemerkung, dass elektrisches Licht, welches mittelst des Stromes zwischen Kohlenspitzen erhalten wird, in einem beträchtlichen Grad die Eigenschaft besitzt, die Fluorescenz in den angeführten Flüssigkeiten hervorzubringen.

X.

Ueber bemerkenswerthe chemische Eigenschaften des auf galvanischem Wege ausgeschiedenen Sauerstoff- und Wasserstoffgases.

Von

Hofrath **Osann.**

(A. d. Verh. d. Würzb. phys.-med. Gesellsch. Bd. VI.)

Forschungen, welche über chemische Zersetzungen, durch den elektrischen Strom, angestellt werden,

führen meistens an die Grenze des interessanten Gebiets, welches von den Modificationen der Körper handelt. Es ist hinlänglich bekannt, dass Berzelius durch seine genauen analytischen Untersuchungen zu dem Ergebniss gelangte, dass es Verbindungen giebt, welche bei gleicher chemischer Zusammensetzung doch verschiedene physische und chemische Eigenschaften besitzen. Um Verbindungen dieser Art von einander zu unterscheiden, hat er für sie den Ausdruck *Modificationen* festgesetzt, welche nach Art derselben polymer, metamer oder isomer sein können. — Diese aufgefundene Wahrheit hat nicht blos die in ihrem nächsten Kreis liegenden Thatsachen erleuchtet, sondern hat auch auf entfernt liegende Gegenstände Licht verbreitet. So ist es gekommen, dass auch die einfachen Körper mit in das Gebiet der Modificationen hineingezogen worden sind und wir gegenwärtig drei Modificationen des Kohlenstoffs, drei des Schwefels und vier des Phosphors kennen. — Die Sache würde völlig an das Räthselhafte grenzen, wenn nicht die Verfahren verschieden wären, deren man sich bedient, Verbindungen dieser Art darzustellen. Dieser Umstand giebt uns einen Fingerzeig, wohin wir unser Auge richten müssen, um Erklärungsgründe aufzufinden. Offenbar bieten sich drei dar. — Die Verschiedenheit kann begründet sein durch eine geringe Menge eines Körpers, welcher Bestandtheil der einen, aber nicht der anderen Verbindung ist und welcher bei der Analyse übersehen wurde. Als Beleg für diese Behauptung führe ich folgende Thatsache an. Wir besitzen zwei Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff, ein selbstentzündliches und ein nichtselbstentzündliches Phosphorwasserwasserstoffgas. Beide haben gleiche Zusammensetzung, sind daher als isomere Modificationen zu betrachten. Nun kann aber das nichtselbstentzündliche durch Zusatz von Dampf der salpetrigen Säure, der weniger als $^1/_{1000}$ des Gasvolums beträgt, in selbstentzündliches umgeändert werden. Dies ist eine Beimischung in einem solchen Verhältniss, dass sie schwerlich durch Analyse wird ausgemittelt werden können. Wir würden von dieser Umänderung nichts wissen, wenn wir sie nicht auf synthetischem

Wege erfahren hätten. — Es kann zweitens die Ursache der Verschiedenheit in dem Aggregatzustand oder der Gruppirung der Atome enthalten sein. Schon an sich ist es klar, dass eine Verschiedenheit in der Anordnung der Theile einen Einfluss auf die Eigenschaften eines Körpers ausüben muss, aber bemerkenswerth ist es, dass wir eine grosse Anzahl von Fällen besitzen, wo dieser Zusammenhang nachgewiesen werden kann. — Setzt man zu einer Auflösung von salzsaurem Kalk in der gehörigen Verdünnung eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, so bilden sich Krystalle von kohlensaurem Kalk an den Wänden des Gefässes zuerst in der Form des Arragonits. Später gehen diese in die Form des Kalkspaths über. Erhitzt man rothes Jodquecksilber, so erhält man gelbes als Sublimat, das aber beim Erkalten wieder in den rothen Zustand übergeht. — Ich habe erst vor Kurzem eine hierher gehörende Beobachtung gemacht. Das aus Kupferoxyd mittelst Wasserstoffgas reducirte Kupfer hat eine feinere Beschaffenheit, als das aus Kupferchlorid erhaltene. Hiernach würde man annehmen können, dass das Kupfer in den Oxyden in einem anderen Aggregatzustand sich befinde, als in den Chloriden. — Noch mehr tritt dieser Umstand bei den mehr zusammengesetzten organischen Körpern hervor. Ameisennaphtha und essigsaurer Methylenäther haben dieselbe Anzahl Atome Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, allein in der ersten Verbindung sind sie zu Aether, C_4H_5O, und Ameisensäure, C_2HO_3, zusammengetreten, in letzterer zu Methylen, C_2H_3O, und Essigsäure, $C_4H_3O_3$. — Endlich ist noch das Verhalten der Körper zu den Imponderabilien ins Auge zu fassen. In dieser Beziehung sind neuerdings zwei bemerkenswerthe Beobachtungen gemacht worden. Es ist eine alte Erfahrung, dass Chlorgas, mit Wasserstoffgas gemengt, sich durch Einwirkung des Lichtes zu Salzsäure verbindet. Früher hat man geglaubt, diese Wirkung als die Folge einer unmittelbaren Einwirkung des Lichtes betrachten zu müssen, ähnlich dem Verhalten der Wärme, welche ebenfalls chemisch verbindend und zersetzend einwirkt. Durch einen Versuch, welchen Draper anstellte, erleidet nun aber die Sache

eine neue Auffassungsweise. Derselbe fand, dass Chlorgas, welches eine Zeit lang der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt worden war, die Eigenschaft erhalten hatte, auch im Dunkeln sich mit Wasserstoffgas zu verbinden. Wir werden hierdurch zu der Annahme geführt, dass das Licht die Fähigkeit besitzt, Chlorgas in die Modifikation zu versetzen, in welcher es sich mit dem Wasserstoffgas zu Salzsäure zu verbinden vermag. — Die chemischen Beziehungen der Körper zum Licht haben durch die Untersuchung über die Fluorescenz eine neue Stufe erreicht. Wir verstehen hierunter die Eigenschaften fester und flüssiger Körper, die chemischen nicht sichtbaren Lichtstrahlen in Strahlen von geringerer Brechbarkeit zu verwandeln. Ob es nicht auch fluorescirende Gasarten giebt, ist meines Wissens noch nicht untersucht. Gewiss würde das Chlorgas einen bedeutenden Rang unter ihnen einnehmen, da es die Eigenschaft hat, die chemischen Lichtstrahlen aufzunehmen und durch diese Aufnahme sich chemisch zu verändern. — Ferner gehört die Erfahrung hierher, dass gewöhnliches Sauerstoffgas durch Elektrisiren sich in Ozon-Sauerstoffgas verwandeln lässt. Durch diesen Nachweis hat man geglaubt, sei das Verhältniss des Ozon-Sauerstoffs zu dem gewöhnlichen auf eine Weise festgesetzt, dass ersterer als die elektrische Modifikation des Sauerstoffs in die Lehrsätze der Wissenschaft aufgenommen werden könne.

Neuerdings ist nun durch eine Untersuchung, welche Baumert in dem Laboratorium von Bunsen angestellt hat, der Sache eine neue Seite abgewonnen worden. Bekanntlich hat Schönbein gezeigt, dass Ozon-Sauerstoffgas durch Erhitzen in gewöhnliches umgeändert werden kann. Baumert fand nun, dass sich hierbei Wasser ausscheidet und dass die ausgeschiedene Menge Wasser gerade so viel beträgt, dass man, wenn dasselbe als erst durch die Wärme constituirtes betrachtet wird, den Ozon-Sauerstoff als drittes Oxyd des Wasserstoffs ansehen kann. Wir würden hiernach drei Oxydationsstufen des Wasserstoffs besitzen, das Wasser, das Superoxyd des Wasserstoffs (das sogenannte oxygenirte Wasser) und den Ozon-Sauerstoff.

Es entsteht nun die Frage, auf welche Weise dies

Ergebniss mit der Thatsache in Uebereinstimmung gebracht werden kann, dass trocknes Sauerstoffgas durch blosses Elektrisiren in den Zustand des Ozon-Sauerstoffgases übergeführt werden kann. In dieser Beziehung dürfte zuvörderst folgende Bemerkung Platz finden. Ein Körper, der eine so stark chemische Vereinigungskraft hat, dass er selbst Chlorkalium zu zersetzen vermag, wird auch eine stark anziehende Kraft zum Wasser besitzen. Wenn daher für die Zusammensetzung des Ozon-Sauerstoffs als dritte Oxydationsstufe des Wasserstoffs kein anderer Grund aufgestellt wird, als dass aus dem Gase bei erhöhter Temperatur Wasser ausgeschieden wird, so kann obige Ansicht von der Zusammensetzung des Ozon-Sauerstoffs allerdings noch in Zweifel gezogen werden. Man kann der Auffassung Raum geben, dass das ausgeschiedene Wasser nicht constituirtes, sondern Hydratwasser sei. — Es lässt sich aber auch mit Beibehaltung der Ansicht, dass der Ozon-Sauerstoff die dritte Oxydationsstufe des Wassers sei, noch folgende Uebereinkunft zu Stande bringen. Die ersten Oxydationsstufen des Mangans und Bleis zeigen nicht die Reaction des Ozon-Sauerstoffs, wohl aber ihre Hyperoxyde. Schüttelt man diese mit einer Auflösung von Jodkaliumstärke oder einer weingeistigen Guajaktinctur, so wird die erste Flüssigkeit violett, die letzte blau. Wir werden daher annehmen können, dass die in den Superoxyden zu den niederen Oxyden hinzugetretenen Atome Sauerstoff sich in dem Zustand des Ozon-Sauerstoffs befinden. Gerade dasselbe kann auch hier der Fall sein, da bei der galvanischen Zersetzung des Wassers die Ausscheidung der Bestandtheile durch Elektricität bewirkt wird und der gewöhnliche Sauerstoff hierbei in den meisten Fällen in Ozon-Sauerstoff verwandelt wird, so hat es nichts Widersprechendes, dass die beiden letzten Atome Sauerstoff in der Verbindung HO_3 Sauerstoff von der ozonisirten Modification sind.

Bei Durchlesung obigen Aufsatzes wurde mir ein Versuch erinnerlich, welchen ich bei meiner ersten Untersuchung über den Ozon-Sauerstoff angestellt hatte. Ich hatte damals gefunden, dass, wenn man Kalilauge mittelst

Elektroden von Platin zersetzt, der an der positiven Elektrode sich ausscheidende Sauerstoff nicht nach Ozon riecht. Schönbein drückt sich über das Verhalten der Kalilauge in dieser Beziehung dergestalt aus, dass das Ozon sich nur zuweilen bei der Zersetzung der Kalilauge zeige*). Dieser Versuch spricht nicht zu Gunsten der Ansicht, dass der galvanisch ausgeschiedene Sauerstoff HO_2 sei, oder diese Verbindung enthalte, denn da die Schwefelsäure, so wie das Kali in ihren wässrigen Lösungen keine Veränderung, wenigstens nach unserer gangbaren Ansicht, während des Durchströmens der Elektricität erleiden, sondern nur als Leiter wirken, so sieht man nicht ein, warum nicht eben so gut bei Gegenwart von Kali sich HO_2 bilden könne, als bei der von Schwefelsäure. — Um nun der Sache näher auf den Grund zu kommen, wiederholte ich diesen Versuch und zwar mit Anwendung von Natronlauge. Ich hatte diese statt Kalilauge genommen, weil es leichter ist, eine von Salzen völlig freie Natronlauge zu erhalten. Ich hatte hierbei noch die Vorsicht gebraucht, die Natronlauge nicht zu filtriren, um keine organische Substanz in die Flüssigkeit zu bringen, die durch den Ozon-Sauerstoff möglicherweise oxydirt werden könnte. — Die der Natronlauge beigemengten Kalktheile, welche sich theils aufgelöst, theils schwebend darin befanden, konnten nichts schaden, da nach meinen früheren Versuchen Kalkwasser in Beziehung auf Entwicklung von Ozon - Sauerstoffgas sich eben so verhält, wie Kali- und Natronlauge. — Der Versuch wurde überdem in einem grösseren Maassstabe angestellt. Ich erhielt genau dasselbe Ergebniss, wie früher, d. h. ich konnte keinen Ozongeruch wahrnehmen. Ich bin nun in der Erörterung dieser Frage noch einen Schritt weiter gegangen. — Ich habe vor einiger Zeit gefunden, dass, wenn man verdünnte Schwefelsäure mit Elektroden von Kohle oder platinirtem Platin zersetzt, die positive Elektrode Sauerstoff in der Form aufnimmt, welche die Reaction des Ozon-Sauerstoffs zeigt, so dass Jodkalium dadurch zersetzt wird und der Wasserstoff, welcher an der

*) Gmelin's Handb. d. Chemie, 1843. Bd. I, S. 398.

entgegengesetzten Elektrode auftritt, von solcher Beschaf fenheit ist, dass hierdurch Silbersalze zersetzt und Silber ausgeschieden wird. Wenn nun bei Anwendung von Kalilauge, als elektrolytische Flüssigkeit, kein Ozon-Sauerstoff ausgeschieden wird, so kann die positive Elektrode auch keine Wirkung auf Jodkalium hervorbringen, nachdem eine Zeit lang Sauerstoffgas an ihr entwickelt worden ist. Es wurden daher zwei platinirte Platinbleche in Kalilauge von 1,099 Eig. gebracht. Das eine wurde zur positiven, das andere zur negativen Elektrode gemacht, und nachdem sich eine Zeit lang an beiden Gas entwickelt hatte, wurde die positive Elektrode mit Jodkaliumstärke zusammengebracht, die negative schnell abgewaschen und in eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd gesteckt. Im ersten Gläschen fand keine Reaction statt, im letzteren hatte sich nach einiger Zeit Silber an der Oberfläche des Platins abgeschieden. — Dies Ergebniss stimmt nun vollkommen mit der obigen Thatsache zusammen, dass das aus Kalilauge entwickelte Sauerstoffgas kein Ozon-Sauerstoffgas ist, oder wenn letzteres ein Körper besonderer Art ist, ersteres entweder gar nichts oder nur sehr wenig davon enthält.

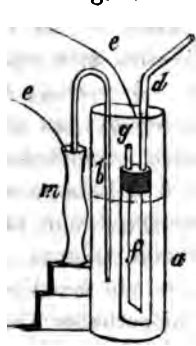
Es liesse sich gegen diesen Versuch die Einwendung machen, dass der Ozon-Sauerstoff, der an der positiven Elektrode auftritt, verwendet werde, um Kali höher zu oxydiren, und dass er deswegen in dem entwickelten Sauerstoffgas fehle. In diesem Falle müsste eine wahrnehmbare Absorption von Sauerstoff stattfinden. Um hierüber ins Klare zu kommen, wurden die ausgeschiedenen Gase aufgefangen. Ich erhielt 12 R. Th. Wasserstoffgas und 5,6 R. Th. Sauerstoffgas nach zwei vollkommen übereinstimmenden Versuchen. Fände gar keine Absorption des Sauerstoffgases statt, so hätte man 6 R. Th. erhalten müssen. Da jedoch das Sauerstoffgas etwas von der Flüssigkeit absorbirt wird, so ist begreiflich, dass ein kleiner Verlust stattfinden musste. Man würde es als einen Fehler des Experiments betrachten müssen, wenn man 6 R. Th. Sauerstoffgas aufgefunden hätte. Ich glaube hiernach mit Gewissheit annehmen zu können, dass kein Verbrauch von

Ozon-Sauerstoff zum Behuf einer Oxydation des Kalis stattgefunden hat. — Und man wird hiermit die Ansicht festhalten können, dass bei der Elektrolyse der Kalilauge an der positiven Elektrode sich kein oder nur sehr wenig Ozon-Sauerstoff entwickelt.

Von dieser Thatsache lässt sich eine Anwendung machen zur Erklärung zweier Erscheinungen, welche längst bekannt sind. — Zersetzt man Kalilauge durch den Strom mittelst Elektroden von Eisen, so findet keine Oxydation an der positiven Elektrode statt, obwohl sich fortwährend Sauerstoffgas an derselben entwickelt. Eben so ist bekannt, dass Eisen, unter Kalilauge aufbewahrt, sich nicht oxydirt. Was die erste Thatsache betrifft, so springt die Erklärung sogleich in das Auge. Das Eisen oxydirt sich deswegen nicht, weil das an demselben sich entwickelnde Sauerstoffgas kein Ozon-Sauerstoffgas ist, d. h. kein Sauerstoff von der Art ist, welcher leicht eine Oxydation herbeizuführen vermag. Was den zweiten Punkt anlangt, so stützt sich meine Erklärung auf eine von mir in den Verh. d. Würzb. phys.-med. Ges. Bd. IV. S. 24 mitgetheilte Thatsache. In angezogenem Aufsatze habe ich dargethan, dass auf der Oberfläche des metallischen Eisens Elemente vorhanden sind, welche, in Berührung mit leitenden Flüssigkeiten gebracht, secundäre Ketten bilden. Bringen wir daher Eisen unter Kalilauge, so wird angenommen werden können, dass vermöge dieser Kette Wasser zersetzt wird, da aber der ausgeschiedene Sauerstoff kein Ozon-Sauerstoff ist, so kann sich auch kein Eisenoxyd bilden. Es lässt sich ferner von dieser Thatsache noch eine andere Anwendung machen. Die Erscheinung der Passivität des Eisens gehört noch immer zu den nicht aufgehellten Thatsachen. Es scheint mir nun, dass der aufgefundene Unterschied in der Wirkung der beiden Sauerstoffe einen Erklärungsgrund abgeben könne. Durch einen Versuch musste daher nachgewiesen werden können, ob das bei der Bildung des passiven Zustandes sich entwickelnde Sauerstoffgas Ozon-Sauerstoff sei oder nicht. — In Betreff dieser Frage habe ich nun folgenden Versuch angestellt. — Es ist ein *von Schönbein* herrührender sehr interessanter Versuch,

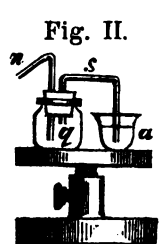
dass Eisen in Salpetersäure 1,35 Eig. passiv wird, wenn zuvor in dieselbe ein Platindraht gesteckt wird, welcher die negative Elektrode einer voltaischen Säule bildet. Bevor ich den Versuch mittheile, zu welchem mich diese Thatsache führte, will ich den Apparat beschreiben, der hierzu angewendet wurde, der ausserdem noch zu manchen andern Versuchen gebraucht werden kann. Der Apparat besteht aus zwei Theilen. Sie sind in den Abbildungen I. und II. enthalten. In einem Glascylinder *a* (Fig. I.) von $7^1/_2$" Höhe und 2" Durchmesser befindet sich eine Glasröhre von $5^1/_2$" Höhe und $1^1/_2$" Durchmesser. Das obere Ende ist mit Kork verschlossen, der verharzt ist. *d* ist eine Glasröhre, oben etwas umgebogen, welche dazu dient, das in der Glasröhre ausgeschiedene Gas weiter zu führen. *f* ist ein Platinblech. *g* ist ein Glasröhrchen, in welchem ein Platindraht steckt, welcher in leitender Verbindung mit dem Platinblech *f* ist. *b* ist ein dicker Platindraht, oben umgebogen, er endet mit seinem einen Ende in dem Quecksilberständer *m*, mit seinem anderen in der leitenden Flüssigkeit, im Glascylinder *a*, *e* und *e* sind Leitungsdrähte, wovon der eine in das Näpfchen des Quecksilberständers, der andere in das Glasröhrchen *g*, nachdem es vorher mit Quecksilber angefüllt worden ist, gesteckt wird.

Fig. I.



Zu diesem gehört nun noch der Apparat Fig. II.

Fig. II.



Das Rohr *n* desselben wird in das Rohr *d* des Apparats (Fig. I.) geschoben und mittelst nasser Blasen und Bindfaden befestigt. In das Gläschen *q* kommt die Flüssigkeit, welche der Wirkung des am Platinblech des Apparats (Fig. I.) galvanisch ausgeschiedenen Gases ausgesetzt werden soll. Die Flüssigkeit *a* im zweiten Gläschen ist Wasser und dient dazu, den Zutritt der atmosphärischen Luft abzuhalten, in den Fällen, in welchen es nothwendig ist.

Fürchtet man, die elektrolytische Flüssigkeit durch Berührung mit dem Stöpsel der Glasröhre zu verunreinigen und schadet eine geringe Menge atmosphärischer Luft nichts, so giesst man so viel der Flüssigkeit in den Glascylinder des Apparats (Fig. I.), dass nur noch ein kleiner Zwischenraum zwischen dem Spiegel der Flüssigkeit und der untern Wand des Stöpsels stattfindet. Dann fügt man die Röhren *d* und *n* zusammen, worauf dann zur Erzeugung der Gase das Platinblech und der Platindraht mit den Polen einer Säule verbunden wird.

Mit diesem Apparat wurde nun folgender Versuch angestellt. Anstatt des Platinstreifens in der Glasröhre wurde ein Eisenstängelchen von ungefähr 1''' Dicke in den Stöpsel eingefügt. In den Cylinder *a* wurde nun Salpetersäure von angegebener Stärke gegossen, der Platindraht *b* zur negativen Elektrode gemacht und dann die Glasröhre mit dem Eisenstängelchen eingelassen, nachdem dieser leitend mit dem positiven Pol einer Säule verbunden worden war. Die Röhre *d* war durch einen Wachsstöpsel verschlossen. Nachdem die Röhre mit Gas erfüllt war, wurde dasselbe unter Wasser in eine andere mit Wasser erfüllte Röhre gebracht. Die Operation wurde ein paarmal wiederholt, um die der Röhre anhängende Untersalpetersäure zu entfernen. Nachdem dies geschehen war, wurde das Gas mittelst der Geruchsorgane geprüft. Ich fand es frei von allem Geruch. Es konnte daher kein Ozon-Sauerstoff sein. Der Grund der Passivität des Eisens würde daher in diesem Falle darin zu suchen sein, dass dem an Eisen sich entwickelnden Sauerstoffgas die Wirksamkeit des Ozon-Sauerstoffs abgeht. Da durch diese Thatsache ein neuer Gesichtspunkt über die Passivität des Eisens gewonnen worden ist, so lag es mir nahe, zu ermitteln, ob nicht auch in den anderen Fällen, in welchen dasselbe passiv wird, Sauerstoffgas von derselben Art entwickelt werde. — Ausser dem angegebenen Verfahren lassen sich noch folgende angeben, Eisen passiv zu machen. Erstlich durch Erhitzen an der Luft, wodurch es einen Ueberzug von Eisenoxydul erhält. In diesem Fall kann man annehmen, *das unter diesem* Ueberzug befindliche Eisen

werde durch ihn vor dem Angriff der Salpetersäure geschützt. Die Passivität des Eisens wäre hier durch einen mechanischen Schutz hervorgebracht. — Eine zweite Art, Eisen passiv zu machen, besteht in Folgendem. Man bringt Eisen in Berührung mit einem stark elektronegativen Körper, wie Platin, Bleihyperoxyd oder einem Stück passiv gemachten Eisen und setzt diese Verbindung der Einwirkung concentrirter Salpetersäure aus. Offenbar bildet hier der mit dem Eisen in Berührung befindliche elektronegative Körper mit dem Eisen eine Kette, vermöge welcher am Eisen Sauerstoff auftreten muss. Dieser Fall kann also auf den zurückgeführt werden, welchen unser Versuch darbietet, wo das durch den Strom aus Salpetersäure entwickelte Sauerstoffgas kein ozonisirtes war. Endlich kann Eisen passiv gemacht werden durch Eintauchen in rauchende Salpetersäure oder Salpetersäure von 1,5 Eig. oder in ein Gemisch von Salpetersäure von 1,35 Eig. und Vitriolöl. — Auch in diesen Fällen lässt sich die Passivität galvanisch erklären. Denn da auf der Oberfläche des Eisens in Berührung mit leitenden Flüssigkeiten sich secundäre Ketten bilden, so würde auch der hier ausgeschiedene Sauerstoff, wie im obigen Fall, als nicht ozonisirter anzusehen sein. Aber warum wird das Eisen nicht passiv, wenn es in Berührung mit Salpetersäure von geringerer Concentration kommt? Ohne mit Entschiedenheit hierauf zu antworten, glaube ich doch folgende Ansicht als eine wahrscheinliche aufstellen zu können. Ist die Salpetersäure sehr concentrirt, so zersetzt sie sich durch den galvanischen Strom und sie zerfällt zuerst in NO_4 und O, und später in NO_2 und 3O, der hierbei ausgeschiedene Sauerstoff ist nicht ozonisirt und dies ist der Grund, warum das Eisen nicht oxydirt wird. Ist hingegen die Salpetersäure verdünnter, so zersetzt sich das bei ihr befindliche Wasser und dann ist das Verhältniss gerade wie bei der verdünnten Schwefelsäure, es wird Wasserstoff ausgeschieden, der an der negativen Elektrode Salpetersäure zersetzt und Sauerstoff an der positiven Elektrode, welcher das Eisen als ozonisirter angreift.

Um noch mehr Sicherheit für die Thatsache zu be-

kommen, dass es zwei verschiedene Arten von Sauerstoff giebt, habe ich folgenden Versuch angestellt. Es ist offenbar klar, dass sich diese Verschiedenheit auch in ihrem Verhalten gegen leichtoxydirbare Metalle zeigen muss. Es wurden daher zwei gleiche Glasröhren genommen von 5″ 5‴ Länge und $^1/_2$″ Breite. Das eine Ende einer jeden wurde mit einem Stöpsel versehen, in welchem gleich lange Eisendrähte sich befanden. Die eine Röhre wurde mit Sauerstoffgas gefüllt, welches durch den Strom aus verdünnter Schwefelsäure erhalten und vorher gewaschen worden war. Die andere Röhre mit Sauerstoffgas, welches durch galvanische Zersetzung von Kalilauge gewonnen worden war. Nachdem beide Röhren mit Stöpseln verschlossen worden waren, wurden ihre Enden noch mit Harz verkittet und nun der Einwirkung des Tageslichts ausgesetzt. — Sehr bald zeigte sich der Draht in dem ozonisirten Sauerstoffgas oxydirt, während der Draht in der andern Röhre sich ziemlich blank erhielt. Nur an einer Stelle zeigte sich Eisenoxyd, das mir aber durch Oxydation vermöge eines Tropfens Wasser, der daselbst hängen geblieben zu sein schien, herzurühren dünkte. Also auch in diesem Versuch tritt die Verschiedenheit der beiden Sauerstoffe hervor.

Ich komme jetzt zu einer andern Beobachtung, welche das Gegentheil zu den Thatsachen über den Ozon-Sauerstoff zu werden in Aussicht stellt. Sie belehrt uns, dass der auf galvanischem Wege ausgeschiedene Wasserstoff eine grössere reducirende Kraft hat, als der auf gewöhnliche Weise dargestellte. Der Versuch, der den Beweis für diese Thatsache liefert, kann auf folgende Weise angestellt werden. Man nimmt obigen Apparat (Fig. I.), giesst in den Cylinder *a* verdünnte Schwefelsäure (1 Gew.-Theil Säure und 6 Gew.-Theile Wasser). Hierauf wird der Apparat (Fig. II.) mit dem ersten durch die Röhre *n* und *d* verbunden, indem die Röhre *n* in die Röhre *d* geschoben und von Aussen mit Blase verbunden wird. In das Gläschen *q* hat man vorher eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd gegossen und die umgebogene Röhre *s* in *a* unter Wasser gebracht. — Die verdünnte Schwefelsäure

wird nun durch den Strom einer Säule so zersetzt, dass am Platinblech *f* sich Wasserstoffgas entwickelt. Dieses Gas geht durch die Auflösung des schwefelsauren Silberoxyds hindurch und bringt nach einiger Zeit eine Zersetzung dieses Salzes zu Stande. Die Flüssigkeit trübt sich und es setzt sich ein graues Pulver ab. Dasselbe wurde abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Mit dem Polirstahl gerieben, nahm es Metallglanz an. Es kann also nichts als Silber sein. Um einen vergleichenden Versuch mit gewöhnlichem Wasserstoffgas anzustellen, wurde folgendermassen verfahren. Es wurde Wasserstoffgas bereitet durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Zink; dasselbe wurde zur Reinigung durch Kalilauge, dann durch eine Auflösung von Sublimat und zuletzt noch durch ein Gefäss mit Kohle geleitet. Das Gas war ohne Geruch und kann als von den fremden Beimischungen gereinigtes Gas angesehen werden. Nach ungefährer Schätzung glaube ich, dass von diesem Gas wohl das Hundertfache von dem durch die Silberauflösung geleitet wurde, welches vorher auf galvanischem Wege ausgeschieden hindurch geführt worden war. Ich konnte keine Zersetzung bemerken. — Auch salpetersaures Silberoxyd lässt sich, in Wasser gelöst, durch das galvanisch ausgeschiedene Wasserstoffgas zersetzen.

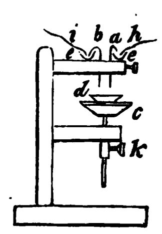
Es war mir nun noch darum zu thun, eine Flüssigkeit aufzufinden, welche ebenfalls als Reagens auf den galvanisch ausgeschiedenen Wasserstoff gebraucht werden kann. Ich beabsichtigte hierbei, einestheils diesen Versuchen mehr Umfang zu geben, anderntheils schneller eine Reaction zu Stande zu bringen. Es schien mir eine solche Flüssigkeit in einer Mischung von Eisenchlorid und rothem Blutlaugensalz oder Ferrid-Cyankalium enthalten zu sein. Meine Vermuthung gründete sich theils darauf, dass eine geringe Menge von Eisenchlorür mit obigem Salz zusammengebracht, eine blaue Flüssigkeit giebt, theils auf den Umstand, dass der galvanisch ausgeschiedene Wasserstoff vermöge seiner Vereinigungskraft zum Chlor, das Chlorid leicht auf Chlorür zurückführen kann. Ich fand diese Vermuthung vollkommen bestätigt. — Ich bereite mir diese

Flüssigkeit auf folgende Weise. Eine Auflösung von Eisenchlorid in Wasser wird so weit verdünnt, dass sie eine weingelbe Farbe annimmt. Man giesst hierauf ungefähr einen Cubikzoll ab und fügt zur Flüssigkeit ein Körnchen rothes Blutlaugensalz von der Grösse eines halben Pfefferkorns, welches durch Schütteln aufgelöst wird. — Von dieser Flüssigkeit wurde nun in das Glas *a* (Apparat Fig. II.) gegossen und dann das Wasserstoffgas auf die bereits angegebene Weise hindurch geleitet. Man wird dann nach einiger Zeit eine Bläuung der Flüssigkeit bemerken. Schneller noch kommt man zum Ziel, wenn man wenig von dieser Flüssigkeit in das Gläschen giesst und durch Schwenken die Wände desselben befeuchtet.

Ich will noch zwei bemerkenswerthe Reactionen beschreiben, welche sich mit dieser Flüssigkeit hervorbringen lassen.

1) Man nimmt zwei Platinbleche, welche an Drähte angelöthet sind, mit welchen man sie mit einer Säule verbinden kann. Die Bleche werden in vertikaler Richtung in verdünnte Schwefelsäure gebracht und die Drähte mit den Polen einer Säule verbunden. Nachdem man ohngefähr vier Minuten lang einen Strom durch die Flüssigkeit geleitet hat, welcher eben hinreicht, das Wasser zu zersetzen, nimmt man das Blech heraus, welches zur negativen Elektrode gedient hat und bringt es in obige Flüssigkeit. Man wird jetzt bald, besonders wenn platinirtes Platin angewendet wird, eine Bläuung an demselben bemerken. Der Grund hiervon ist darin enthalten, dass der in den Poren aufgenommene Wasserstoff das Chlorid auf Chlorür zurückführt und hierdurch diese Reaction bewirkt.

2) Bekanntlich ist durch Faraday in der Jodkaliumstärke ein vorzügliches Reagens für die Körper aufgefunden worden, welche an der positiven Elektrode auftreten. Es war wünschenswerth, ein solches für die Körper zu finden, welche an der negativen Elektrode sich ausscheiden. Dies ist in der in Rede stehenden Flüssigkeit aufgefunden worden. Um diese Reaction zu zeigen, bedient man sich am besten der von mir angegebenen Vorrichtung, welcher ich den Namen *Jodgalvanometer* gegeben habe. a und b sind



Platindrähte, welche als Elektroden dienen. Sie enden in den Glasnäpfchen *e*, welche mit Quecksilber gefüllt sind. Ihre freien Enden befinden sich über dem Uhrgläschen *d*, in welches obige Mischung gegossen ist. Nachdem man die Leitungsdrähte *h* und *i* in die Näpfchen *e* gebracht hat, welche mit einer einfachen Kette in Verbindung stehen, wird mittelst der Schraube *k* das Tischchen *c* in die Höhe geschraubt und die im Uhrgläschen befindliche Flüssigkeit mit den Platinelektroden zusammengebracht. Man wird jetzt sogleich eine Bläuung der negativen Elektrode wahrnehmen. Als Kette zu diesem Versuch bediente ich mich eines Platintiegels, welcher mit Wasser bis zu einer gewissen Höhe angefüllt ist. Die Oeffnung desselben wird durch einen Deckel von Pappe verschlossen, durch welchen ein amalgamirtes Zinkstängelchen gesteckt ist, welches nicht bis zum Boden des Tiegels gehen darf. Von den beiden Leitungsdrähten ist der eine mit dem Zink, der andere mit dem Platin verbunden.

Um nichts zu versäumen, was mir Gewähr leisten konnte für die Verschiedenheit der beiden Wasserstoffe, habe ich noch folgenden Versuch angestellt. Ich habe in zwei gleich grosse Glasröhren zwei Streifen schwedisches Filtrirpapier gebracht, deren Enden zwischen zwei halbe Stöpsel eingeklemmt waren. Die Stöpsel wurden mit Harz verkittet und beide Glasröhren mit einer Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd gefüllt. Die eine wurde nun mit galvanisch ausgeschiedenem Wasserstoffgas gefüllt, die andere mit auf gewöhnliche Weise dargestelltem. Beide Röhren wurden hierauf der Wirkung des Tageslichts ausgesetzt. Fand wirklich eine Verschiedenheit in der reducirenden Wirkung beider Gase statt, so musste sich diese bald ergeben. Dies zeigte sich nun auch auf eine nicht zu verkennende Weise. Der in dem galvanisch dargestellten Wasserstoffgas befindliche Papierstreifen schwärzte sich früher als der andere und erhielt sich auch in dieser Färbung.

Gewiss lässt sich von den hier mitgetheilten Erfahrungen eine Anwendung auf die Erscheinungen der Gasketten machen, nach welchen Ketten dieser Art mit galvanisch ausgeschiedenem Wasserstoff- und Sauerstoffgas stärker wirken, als wenn die hierzu verwandten Gase auf gewöhnliche Weise dargestellt wurden. Hat das galvanisch ausgeschiedene Wasserstoffgas eine stärker reducirende Kraft, als das gewöhnliche, so wirkt es auch elektrochemisch stärker und nimmt daher in der elektrochemischen Reihe der Körper eine höhere elektropositive Stellung ein. Ist dies der Fall, so muss es auch mit Sauerstoffgas zu einer Kette verbunden stärker wirken, als gewöhnlich dargestelltes Wasserstoffgas. Ich werde bei meinen fernern Versuchen diesen Gesichtspunkt nicht ausser Augen lassen.

Hiermit in Verbindung steht auch die Erfahrung von Jamin, welcher fand, dass galvanisch ausgeschiedenes Wasserstoffgas über Wasser, versetzt mit einigen Tropfen Salpetersäure, an seinem Volumen vermindert wird, wenn Flüssigkeit und Gas durch einen Platinstreifen in Verbindung gebracht wird. Bei Anwendung von gewöhnlich dargestelltem Wasserstoffgas fand eine solche Volumenverminderung nicht statt.

Da man noch nicht mit Sicherheit weiss, ob der hier in Rede stehende Wasserstoff wirklich als eine allotropische Modification des gewöhnlichen zu betrachten ist, so dürfte es jetzt noch zu frühzeitig sein, ihm einen besondern Namen zu geben. Dasselbe gilt bekanntlich auch von dem Ozon. Sollten beide sich als solche bewähren, so würde man sie durch die Namen Ozon-Sauerstoff und Ozon-Wasserstoff unterscheiden können.

XI.
Ueber die Zersetzung der Fluorüre durch Elektrolyse.

Von

Frémy.

(Compt. rend. t. XL. (No. 17.) Avril 1855, p. 966.)

Die von Bunsen erhaltenen interessanten Thatsachen, welche sich sehr gut an die früheren von Becquerel constatirten anschliessen, haben die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Vortheile gelenkt, welche man aus den elektrolytischen Zersetzungen für die Bildung neuer Körper ziehen kann. Ich werde im Nachfolgenden die Resultate meiner Versuche über einen ähnlichen, mich seit langer Zeit beschäftigenden und mir wichtig scheinenden Gegenstand mittheilen.

Meine Versuche hatten nicht den Zweck, die Metalle und ihre binären Verbindungen darzustellen, sondern das Fluor zu isoliren. Sie unterscheiden sich daher von denen, welche Bunsen angestellt hat.

Es konnten zur Zersetzung der Fluorüre nur schmelzbare und sehr reine Verbindungen angewendet werden. Meine ersten schon vor 3 Jahren mitgetheilten Versuche*) machte ich mit absolut reinem Fluorcalcium. Unterwarf ich diesen Körper im geschmolzenen Zustande der Einwirkung eines elektrischen Stroms, so bemerkte ich in der Masse ein lebhaftes Aufbrausen und am positiven Pole die Abscheidung eines Gases, welches Glas angriff. Zugleich bildete sich am negativen Pole Calcium, welches durch den Sauerstoff der Atmosphäre alsbald in Kalk verwandelt wurde.

Dieser Versuch ist in theoretischer Hinsicht wichtig, doch konnte er nicht zum Studium der Eigenschaften des Fluors dienen. In der That schmilzt das Fluorcalcium

*) *Dies. Journ.* Bd. LXII, p. 65.

erst im Gebläsefeuer. Bei dieser Temperatur sind aber die Beobachtungen schwierig und bei diesem Wärmegrade werden Platingefässe bald vom geschmolzenen Fluorcalcium durchbohrt.

. Ich habe alsdann andere Fluorüre der Einwirkung des elektrischen Stroms unterworfen, nämlich die leichter als Fluorcalcium schmelzbaren Fluorüre des Zinns, Bleis und Silbers, fand aber bei dieser Reihe von Versuchen neue Schwierigkeiten.

Allerdings werden die Fluorüre dieser Metalle mit Leichtigkeit durch die elektrische Säule zersetzt, die ausgeschiedenen Metalle legiren sich aber mit dem Platin und durchlöchern in wenig Augenblicken die Gefässe, in welchen man sie in Schmelzung erhält. Ausserdem ist die Darstellung neutraler und absolut reiner Verbindungen des Fluors mit Metallen immer schwierig. Diese Salze sind gewöhnlich sauer, oder wasserhaltig, oder endlich gemischt mit Oxyfluorüren, welche Letztere durch die Einwirkung des Wassers auf die neutralen Fluorüre entstehen. Unterwirft man sie der Einwirkung der Säule, so geben sie ein Gemisch, welches aus Fluor, Sauerstoff und Fluorwasserstoffsäure besteht.

Im Verfolge dieser unfruchtbaren Versuche wurde ich veranlasst, Fluorkalium und Fluornatrium anzuwenden, welche allerdings schwieriger schmelzbar als die Fluorüre von Blei und Zinn sind, welche aber doch von absoluter Reinheit erhalten werden können.

Ich führte die Zersetzung dieses Salzes in folgendem Apparat aus:

In einer tubulirten Retorte von Platin erhielt ich dasselbe bei gutem Schmiedefeuer in Schmelzung und liess einen mit dem positiven Pole der Säule in Verbindung stehenden Platindraht hineintauchen, während die Wände der Retorte mit dem negativen Pole verbunden waren.

Unter dem Einflusse des elektrischen Stroms tritt sogleich eine Zersetzung des Fluorkaliums ein. Der in das Fluorür eintauchende Platindraht wird durch das Fluor angegriffen und verzehrt unter augenblicklicher Bildung von Platinfluorür. Letzteres wird selbst wieder durch den

Einfluss der Wärme unter Abscheidung von Platinschwamm zersetzt, der sich nach beendigtem Versuche in der Retorte findet. Es war bis jetzt unmöglich, den Platindraht durch Kohle zu ersetzen, denn im reinen Zustande zerstäubt sie schnell im Fluorür und als dichte Kohle enthält sie Kieselsäure oder andere Substanzen, welche vom Fluor alsbald angegriffen werden.

Es entwickelt sich aus der Retorte ein riechendes Gas, welches das Wasser unter Bildung von Fluorwasserstoffsäure zersetzt und welches Jod aus seinen Verbindungen frei macht. Dieses Gas scheint mir das Fluor zu sein.

Die Abnutzung des Leiters aus Platin und die Festwerdung der fortwährend an die Wände der Retorte spritzenden Masse verhindern im Verlaufe einer kurzen Zeit die weitere Fortführung dieses interessanten Versuchs.

In Berücksichtigung der Eigenschaften des bei diesem Versuche erhaltenen Gases, welches das Platin ähnlich wie Chlor, Phosphor oder Schwefel angreift, glaube ich annehmen zu können, dass ich wirklich mit Hülfe der elektrischen Säule das Radikal der Fluorüre, das Fluor, erhalten habe, so wie ferner, dass dieser Körper identisch mit dem ist, welchen ich früher bei Zersetzung gewisser Fluorüre durch Sauerstoff in sehr hoher Temperatur erhielt.

Diese mit jeder Art Schwierigkeiten verknüpften Untersuchungen sind lange nicht beendigt. Gegenwärtig bin damit beschäftigt, Apparate von Platin zu construiren, in welchen, wie ich denke, das Festwerden des Fluorürs und vor Allem der Einfluss der Luft vermieden werden kann, welche, indem sie das Alkalimetall oxydirt, eine binäre Verbindung giebt, welche zugleich mit dem Fluorür durch die Säule zersetzt wird.

XII.

Notizen.

1) *Ueber die Destillationsprodukte der reinen stearinsauren Kalkerde.*

Herr H. Rose berichtete über eine Untersuchung des Herrn Heintz Folgendes in der Sitzung der Berl. Akad. vom 7. Juni d. J.

Während Bussy angab, bei dieser Operation entstehe Stearon, ein Körper, der als wasserfreie Stearinsäure betrachtet werden könne, aus der so viel Aequivalente Kohlensäure ausgeschieden seien, als sie Basis zu sättigen vermag, behauptet neuerdings Rowney, der dabei sich bildende, feste schmelzbare Körper sei der Formel $C_{28}H_{28}O$ gemäss zusammengesetzt. Er nennt ihn Stearen.

Aus den Resultaten der der Akademie schon früher mitgetheilten Untersuchung des Herrn Heintz über die Destillationsprodukte des Stearinsäurehydrats, lässt sich schon in Bezug auf die Zersetzungsprodukte der stearinsauren Kalkerde der Schluss ziehen, dass Bussy's Ansicht die richtige ist und dass sie nur in so fern rectificirt werden muss, als das gebildete Stearon bei der zur Zersetzung nöthigen Hitze selbst zum Theil zersetzt wird.

Die Untersuchung der Destillationsprodukte der stearinsauren Kalkerde selbst hat ergeben, dass dieser Schluss vollkommen richtig ist. Hr. Heintz fand, dass bei dieser Operation theils gasförmige, theils feste Destillationsprodukte entstehen. Erstere bestehen aus Kohlenwasserstoffen von der Formel C_nH_n und Grubengas, welches aus jenen unter Abscheidung von Kohle erzeugt ist, Letztere aus Stearon ($C_{35}H_{35}O$) und anderen Ketonen, die aus dem Stearon entstanden sind, indem es sich in dieselben und jene Kohlenwasserstoffe zerlegt hat.

Die Zersetzung kann durch die Gleichungen:

$$\text{I. } C_{36}H_{35}O_3 + CaO = (CO_2 + CaO) + C_{35}H_{35}O$$

$$\text{II. } C_{35}H_{35}O = C_nH_nO + C_{35-n}H_{35-n}$$

ausgedrückt werden.

Das reine Stearon erhielt Herr Heintz durch mehrfaches Auskochen der genannten Destillationsprodukte mit Alkohol und Umkrystallisiren des Ungelösten aus der kochenden und erkaltenden ätherischen Lösung. Es besitzt alle Eigenschaften des bei der Destillation des Stearinsäurehydrats entstehenden, schon früher von Hrn. Heintz untersuchten Stearons, nur lag sein Schmelzpunkt etwas höher, nämlich bei 87,8° C., offenbar weil es reiner war.

Zur Bestimmung des Atomgewichts des Stearons hat Herr Heintz durch Brom ein Substitutionsprodukt dargestellt, welches er der Formel $C_{35}\left\{\begin{matrix}H_{34}\\Br\end{matrix}\right\}O$ gemäss zusammengesetzt fand.

Bei der Analyse der durch Alkohol in der Kochhitze löslichen Antheile des rohen Stearons ergab sich, dass sie eben so viel Aequivalente Kohlenstoff als Wasserstoff, aber mehr Sauerstoff als das Stearon enthalten, woraus folgt, dass sie (wohl neben etwas Stearon) andere Ketone mit geringerem Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten.

---

2) *Eigenthümliche Modification des Faserstoffs.*

In einem Transsudat aus der Brusthöhle eines Tuberculosen fand v. Gorup-Besanez (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, pag. 166) eine Modification des Faserstoffs, wie sie bisher nach Lehmann's Angaben (physiolog. Chemie) noch nicht in Transsudaten vorgekommen ist.

Die rothe Flüssigkeit — von 1,007 spec. Gewicht — verwandelte sich gleich nach der Entleerung in eine weiche zitternde Masse, einige Stunden darauf aber zeigte sie die gewöhnliche Consistenz und enthielt auf dem Boden des Gefässes klumpige rothe Faserstoffcoagula. Die Reaction war schwach alkalisch, unter dem Mikroskop liessen sich nur Blutzellen erkennen. Die colirte Flüssigkeit enthielt Natronalbuminat und keinen Harnstoff. Der Rückstand auf dem Colatorium stellte eine durch Blutkörperchen dunkelroth gefärbte, weiche, klumpige Masse dar, die unter Wasser *ausgeknetet* die graue, zähe und fasrige Beschaffenheit

des Fibrins annahm, zuletzt aber *in eine aufgequollene, farblos durchscheinende Gallerte* überging. Diese zertheilte sich in viel warmem Wasser zu einer trüben Flüssigkeit, welche nach längerem Kochen nicht klar wurde. Beim Filtriren derselben blieb auf dem Papier ein milchweisser Niederschlag, der sich getrocknet membranartig ablöste, in sehr verdünnter Salzsäure bei gelinder Erwärmung vollständig löste, in verdünnter Kalilauge gallertartig aufquoll, in concentrirter sich theilweis auflöste, in Kalkwasser und Salpeterlösung unlöslich war. Die salzsaure Lösung liess bei Zusatz von kohlensaurem Ammoniak einen flockigen, weissen Niederschlag fallen, die alkalische Lösung gab mit schwefelsaurer Magnesialösung, mit verdünnter Salpetersäure und Essigsäure weisse flockige Fällungen. Auf dem Platinblech erhitzt blähte sich die Masse auf, verbrannte mit dem Geruch der Albuminate, hinterliess voluminöse Kohle und endlich ein wenig grauweisse Asche.

Die Eigenschaften der genannten Substanz stimmen demnach einerseits mit denen des Syntonins oder Muskelfaserstoffs überein, unterscheiden sich aber von Letzterem durch die Unlöslichkeit in Kalkwasser und die nur theilweise Löslichkeit in Alkalien. Es bleibt also vorläufig dahingestellt, was dieser vom Blutfibrin verschiedene und dem Muskelfibrin nahe stehende Körper sei.

---

3) *Ueber die Zusammensetzung des Ursons.*

Von Prof. Dr Hlasiwetz in Innsbruck.

(Aus den Sitzungsber. der K. K. Akademie. XVI. Band.)

Eine Probe dieses, vor Kurzem von H. Trommsdorff in dem ätherischen Auszug der Blätter von *Arbutus uva ursi* aufgefundenen Stoffes*), die mir vom Entdecker freundlichst überlassen worden war, gab bei 100° getrocknet und anlysirt folgende Zahlen:

*) *Archiv der Pharmacie*, Bd. LXXX, S. 274.

I. 0,3070 Grm. Substanz gaben 0,882 Grm. CO_2 und 0,309 Grm. HO.

II. 0,2628 Grm. Substanz gaben 0,756 Grm. CO_2 und 0,264 Grm. HO.

In 100 Theilen:

	I.	II
C	78,35	78,45
H	11,18	11,15
O	10,47	10,40
	100,00	100,00

Die einfachste, diesen Zahlen entsprechende Formel ist $C_{20}H_{17}O_2$. Sie verlangt: C = 78,43, H = 11,11, O = 10,45.

Diese Zusammensetzung und die, schon in Trommsdorff's Bericht angegebenen Eigenschaften stellen den Körper in die Reihe der krystallisirten indifferenten Harze. Er schmilzt bei 198—200° C. und erstarrt krystallinisch. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, bleibt er amorph und wird rissig.

In den meisten seiner Eigenschaften, und der Zusammensetzung nach vollständig kommt er mit dem Hartin $C_{40}H_{34}O_4$ überein, dem krystallisirten Harze, welches Schrötter aus der Braunkohle von Hart dargestellt und beschrieben hat*),

Anmerkung. Das Arctuvin, welches aus dem Zerfallen des Arbutin hervorgeht, ist nach der Untersuchung von A. Kawalier der Formel $C_{20}H_{10}O_7$ entsprechend zusammengesetzt. Denken wir uns den Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt, so entsteht die Verbindung $C_{20}H_{17}$, die durch einen Mindergehalt von 2 O von dem Urson sich unterscheidet. Dr. Rochleder.

---

4) *Phosphorit vom Siebengebirge.*

Der von Kranz beschriebene und von Douber analysirte Phosphorit aus dem Trachytconglomerat bei Honnef unweit Bonn ist wegen des Mangels der directen Kohlensäurebestimmung nochmals von R. Bluhme (Ann. d. Chem.

*) *Poggend.* Ann. Bd. LIX, S. 46.

u. Pharm. XCIV, p. 354) untersucht worden mit folgendem Ergebniss:

$\dot{\text{Ca}}$	47,50
$\ddot{\text{P}}$	37,33
$\dddot{\overline{\text{Al}}}$	3,28
$\dot{\text{Mg}}$	2,70
$\ddot{\text{C}}$	2,20
$\dddot{\text{Si}}$	3,50
$\dot{\text{H}}$	1,65
Verlust	1,84

$\dot{\text{Ca}}_3\ddot{\text{P}}$	81,50
$\dot{\text{Ca}}\ddot{\text{C}}$	5,94
$\dot{\text{Mg}}_3\dddot{\text{Si}}_2$	4,12 (?)
$\dddot{\overline{\text{Al}}}_3\dddot{\text{Si}}_2$	5,60
$\dot{\text{H}}$	1,65

Die Kieselsäure ist darin nicht als Thon vorhanden, sondern sie gelatinirt bei Behandlung des Minerals mit mässig starker Salzsäure, und Thonerde löst sich auf. Chlor und Fluor sind nicht vorhanden.

---

5) *Selen im Pseudomalachit.*

Wenn der sogenannte Pseudomalachit oder das phosphorsaure Kupfer von Rheinbreitenbach im Glasrohr erhitzt wird, so bemerkt man nach Bödeker (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, p. 356) einen starken Geruch nach Selen bei einigen Stücken, bei andern wieder nicht. Um zu entscheiden, ob das Selen als Säure vorhanden sei, wurden 50 Grm. des Erzes mit Salzsäure ausgekocht. Aber das Filtrat zeigte, durch schweflige Säure behandelt, keinen Gehalt an Selen. Als indess der Rückstand mit Königswasser gekocht wurde, fällte, nach längerem vorhergegangenen Kochen mit Salzsäure, schweflige Säure fast $^1/_6$ Grm. Selen. Blei enthielt das Mineral nicht und es scheint daher das Selen, an Kupfer gebunden, anwesend zu sein.

---

6) *Krystallisirtes Zinkoxydhydrat*

schied sich in diamantglänzenden, anscheinend regulären Oktaëdern aus einer mit Zinkoxydhydrat gesättigten Natronlauge aus, die wochenlang in einem verschlossenen Gefässe gestanden hatte. Die Krystalle behielten auch nach dem Abspülen mit kaltem Wasser und Trocknen über Chlorcalcium ihren Glanz, wurden aber beim Uebergiessen mit heissem Wasser matt. Sie enthielten nach Bödeker (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, 358) weder Kohlensäure und Kieselsäure, noch Natron oder Thonerde, sondern bestanden, über Chlorcalcium getrocknet, aus Zinkoxydhydrat mit 30 p. C. Wasser, entsprechend der Formel $\dot{Z}n\dot{H}_2$, welche 30,7 p. C. Wasser verlangt.

---

7) *Krystallisirtes phosphorsaures Kobaltoxydul*

erhält man nach Bödeker (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, pag. 357), wenn eine Lösung von Kobaltchlorür mit etwas überschüssigem phosphorsauren Natron versetzt, der Niederschlag zur Hälfte in eben hinreichender Salzsäure gelöst und zu dieser Lösung die andere Hälfte des Niederschlags zugegeben wird. Nach längerem Stehen verwandelt sich der amorphe Niederschlag in hell violettrothe, kugelig gruppirte Krystallblätter. Diese bestehen nach einer Analyse von Phil. Tinne aus:

$\dot{H}$	28,75
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	35,00

entsprechend der Formel:

$$(\dot{C}o_2\dot{H})\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}+5\dot{H},$$

welche in 100 Theilen verlangt:

$\dot{C}o$	37,5
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	35,5
$\dot{H}$	27,0

---

8) *Vorschrift zur Anfertigung der Jod-Chlorzinklösung, die als Reagens auf Zellstoff unter dem Mikroskop dient.*

Da mit der verschiedenen Concentration einer jodhaltigen Chlorzinklösung die Farbenerscheinung und die Einwirkung auf die Gestalt des Zellstoffs wechselt, so hat Dr. L. Radlkofer (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, p. 332) die besten Verhältnisse für die Zusammenmischung ausgemittelt. Sie sind folgende: In 100 Th. einer Lösung reinen Chlorzinks von 1,80 spec. Gewicht werden unter gelindem Erwärmen 6 Th. Jodkalium und so viel Jod gelöst, dass von dem eingeschütteten Jod noch etwas übrig ist und schon violette Dämpfe aus der Lösung aufsteigen. Die so bereitete Lösung hat die Consistenz concentrirter Schwefelsäure, ist klar und hellbraun und färbt, wie bekannt, pflanzliche Cellulose violett oder blau, ohne dieselbe zu lösen oder ihre Form störend zu verändern. War die Lösung des Chlorzinks von 1,9 spec. Gewicht, so schwellen die Zellmembranen stärker auf, die Färbung wird reiner blau, aber weniger intensiv; hatte die Chlorzinklösung dagegen 1,75 spec. Gewicht, so erscheint die Färbung des Zellstoffs mehr rothblau. Immerhin können aber die Schwankungen des spec. Gewichts der Chlorzinklösung zwischen 1,75 und 1,90 stattfinden, ohne die Brauchbarkeit des Reagens wesentlich zu beeinträchtigen. Steigt aber die Concentration bis 2,0 spec. Gewicht, so wirkt die Lösung auf manchen Zellstoff, z. B. der durch Salpetersäure und chlorsaures Kali isolirten Holzzellen, auflösend; sinkt sie unter 1,75 spec. Gewicht, so greift sie stark verdickte Membranen nicht mehr an. Die Lösung muss in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, damit sich nicht Jod verflüchtige; am besten ist es, etwas überschüssiges Jod darin liegen zu lassen.

Die zur Darstellung des genannten Reagens erforderliche Chlorzinklösung wird nach E. Schmid auf folgende Art bereitet:

Käufliches Zinkblech im Ueberschuss wird mit gewöhnlicher *Salzsäure in der Kälte* digerirt, das Filtrat bei wenig

über 100° zur Syrupsdicke abgedampft, und wenn die Flüssigkeit dadurch 2,0 spec. Gewicht bekam, auf je 100 Th. mit 12 Th. Wasser vermischt. Die so dargestellte concentrirte Lösung trübt sich nicht mit viel Wasser, enthält also kein Oxychlorid, und krystallisirt bei — 10° C. beinahe bis auf den letzten Tropfen zu zerfliesslichen Krystallen, $ZnCl + 3\dot{H}$. War die Chlorzinklösung beim Eindampfen durch Ausscheidung eines gelben basischen Eisenchlorids getrübt, so versetzt man sie mit viel Wasser und filtrirt, concentrirte Chlorzinklösung zerfrisst bekanntlich die Filtra augenblicklich oder verwandelt sie in eine gummiartige Masse

---

Literatur.

Grundriss der organischen Chemie von Dr. H. Limpricht, ausserord. Professor und erstem Assistenten am akadem. Laboratorium zu Göttingen. Erste Lieferung. Braunschweig. C. A. Schwetschke und Sohn. (M. Bruhn.) 1863.

Die chemischen Bestandtheile der Chinarinde. Eine chemisch-physiologische Abhandlung von Dr. E. Reichardt, Lehrer d. Chemie a. d. landwirthschaftl. u. pharm. Institut zu Jena. Gekrönte Preisschrift der philosophischen Fakultät zu Jena. Mit 13 Abbildungen in Steindruck. Brauschweig. C. A. Schwetschke und Sohn. (M. Bruhn.) 1855.

Jahresbericht über die Fortschritte der reinen pharmaceutischen und technischen Chemic, Physik, Meteorologie und Geologie etc. Herausgegeben von J. Liebig und H. Kopp. Für 1854. Zweites (Schluss-) Heft. Ausgegeben am 18. August 1855. Giessen. J. Ricker'sche Buchhandlung.

Elemente der Krystallographie. Von Friedrich A. Kolenati, Med. Dr., k. k. o. ö. Professor der Mineralogie etc. Brünn 1855. Druck und Verlag von C. Winiker. 8. 215 S. (11 Tafeln.)

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. In Verbindung mit mehren Gelehrten herausgegeben von Dr. J. Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler. Redigirt von H. Kolbe. Sechsten Bandes dritte Lieferung. (In der Reihe die 35. Lieferung.) Braunschweig. Fr. Vieweg und Sohn. 1855.

XIII.
Zur analytischen Chemie.

II. Voluminometrische Bestimmung der Blausäure und Cyanalkalimetalle.

A. Wird eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte, blausäurehaltige Flüssigkeit so lange mit Kupfervitriollösung versetzt, als die blaue Farbe noch verschwindet, so entsteht das farblose Doppelsalz $CuCy + NH_4Cy$ und jeder weitere Tropfen Kupferlösung, der keine Blausäure mehr vorfindet, färbt die Flüssigkeit tief blau. Auf diese Thatsache hat Carl Mohr (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, 198) eine Titrirmethode gegründet, indem er eine Lösung von Kupfervitriol bereitet, die im Liter 12,468 Grm. Kupfervitriol enthält d. h. $^1/_{10}$ Atom, so dass jedes C. C. = $^2/_{10000}$ Atom HCy ist. Denn da die Zersetzung folgende ist: $2NH_4Cy$ und $\dot{C}u\dddot{S} = CuCy + NH_4Cy$ und $N\dot{H}_4\dddot{S}$, so entspricht augenscheinlich 1 At $\dot{C}u\dddot{S}$ 2 At. HCy. Um sich davon zu überzeugen, dass in der That die oben angegebene Reaction die Bildung des erwähnten Doppelsalzes bezeichne, und dass also sich stets dieselbe Verbindung bilde, hat der Vf. Blausäure bereitet und deren mittelst Silbersalzes ermittelten Gehalt an einer mit dem Silbersalz conform titrirten Kupfervitriollösung geprüft, dann eine titrirte Kupferlösung mit einer Blausäure übersättigt und hierauf mit der Kupferlösung austitrirt, endlich Blausäure nach beiden Methoden für sich geprüft. Immer ergab sich das Resultat, dass auf 1 Atom Kupfer 2 Atome Cyan in der farblosen Verbindung sein mussten. Diese im isolirten Zustand oder krystallisirt darzustellen, gelang nicht, denn beim Verdampfen schieden sich zuerst Krystalle von $€uCy + CuCy$ und dann von Kupfervitriol aus, indem Cyan entwich.

Auf dieselbe Weise wie mit Ammoniak lässt sich auch eine Blausäure haltende Lösung mit Kali sättigen und mit Kupfervitriol titriren, aber das gewöhnliche Cyankalium kann nicht auf diese Art geprüft werden, weil sein Gehalt an cyansaurem Kali hinderlich ist.

Empfehlenswerth ist die genannte Methode bei der Untersuchung des Bittermandelwassers auf Blausäure, weil dieses durch Silbersalz wegen seiner Trübe nicht wohl titrirt werden kann, während die Trübe auf die Erkennung der blauen Farbe von keinem Einfluss ist. Andere Cyanmetalle durch Salzsäure zu zersetzen und die Blausäure abzudestilliren gelang nicht, weil wahrscheinlich bei der Destillation die Blausäure theilweis in Ameisensäure und Ammoniak zerlegt wird.

B. *Wasserbestimmung.* Bei Substanzen, die weder organische Körper noch Ammoniakverbindungen enthalten, aber durch die Einwirkung der Luft leicht höher oxydirt werden, schlägt H. Vohl (Ann. der Chem. und Pharm. XCIV, 216) vor, das Wasser durch eine Temperatur von 200° oder höher auszutreiben, nachdem zuvor der Substanz eine gewogene Menge $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ oder $\dot{K}\dddot{Cr}$ zugemischt ist. Enthält die zu untersuchende Substanz ein Salz, dessen Säure eine Sauerstoff- oder Chlorentwickelung aus dem $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ veranlassen würde, so wendet man $\dot{K}\dddot{Cr}$ an, z. B. beim $\dot{Fe}\dddot{S}$ oder FeCl. Das anzuwendende reine $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ schmilzt man zuvor und das $\dot{K}\dddot{Cr}$ lässt man in einem bedeckten Tiegel verknistern.

II. Bestimmung einiger Metalloxyde durch Kohlensäure.

A. Kalkbestimmung. Statt den oxalsauren Kalk, wie gewöhnlich geschieht, durch Glühen in kohlensauren zu verwandeln, empfiehlt H. Vohl (a. a. O.) ihn in einem der bekannten Kohlensäureapparate mit Schwefelsäure und zweifach-chromsaurem Kali zu behandeln und aus dem Kohlensäureverlust den Kalk zu berechnen. (Schwerlich ist diese Methode einfacher als die alte. D. R.)

B. Eisenbestimmung. Diese beruht auf denselben Principien wie die vorige. Man oxydirt das Eisenoxydulsalz mit einer überschüssigen und gewogenen Menge zweifach-chromsauren Kalis und Schwefelsäure zu Eisenoxydsalz, [illegible]isirt dann mit Ammoniak und bringt die Lösung [illegible]lsaurem Natron und Schwefelsäure in den Kohlen[illegible]parat, um die noch übrige Chromsäure zu zersetzen.

Aus der entwichenen Menge $\ddot{C}$ erfährt man die nicht zur Oxydation des Eisens verbrauchte Chromsäure, indem je 1 Atom $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ 6 Atomen $\ddot{C}$ entspricht und je 168,2 Th. Eisen = 148,7 Th. zweifach-chromsauren Kali = 132 Th. Kohlensäure sind. Ist ein Eisenoxydsalz zu untersuchen, so reducirt man es erst durch Zink oder schweflige Säure zu Oxydulsalz und ist ein Gemenge von Eisenoxydul- und Oxydsalz zu prüfen, so macht man zwei Proben, eine vor und eine nach der Reduction. Bei Anwesenheit von Chlor muss die zu prüfende Substanz mit etwas Quecksilberoxyd versetzt werden.

C. Arsenikbestimmung. Da die arsenige Säure durch zweifach-chromsaures Kali und Schwefelsäure in Arsensäure verwandelt wird, $3\,\dddot{As}$ und $4\,\dddot{Cr} = 3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ und $2\,\overline{\dddot{Cr}}$, so lässt sich ganz auf dieselbe Weise, wie eben bei der Bestimmung des Eisenoxyduls angeführt wurde, auch die arsenige Säure ermitteln.

D. Quecksilberbestimmung. Auf der Thatsache, das Quecksilberchlorid in Lösungen, deren Temperatur unter 100° ist, durch Schwefelsäure so wenig zersetzt wird, wie Chlorsilber, während alle andern Chloride zerlegt werden, hat Vohl (a. a. O.) eine indirecte Bestimmungsmethode des Quecksilbers gegründet. Er behandelt die Substanz mit Salpetersalzsäure, dampft bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Wasser und wiederholt dieses ein- bis zweimal. Dann wird der Rückstand in Wasser gelöst, das Filtrat mit essigsaurem Natron versetzt, der etwa entstandene Silberniederschlag (?) abfiltrirt und das heisse und verdünnte Filtrat mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Aus dem geglühten Niederschlag, AgCl, berechnet man das Quecksilberchlorid, $\dot{H}gCl$, und daraus das Quecksilber, 143,435 Th. AgCl = 101,103 Hg, wenn man es nicht etwa verzieht, die zur Fällung dienende Lösung des salpetersauren Silberoxyds titrirt anzuwenden.

Der Zusatz von essigsaurem Natron ist nach dem Vf. nothwendig, damit nicht etwa vorhandenes salpetersaures Quecksilberoxyd Chlorsilber in Lösung halte. (Sollte beim

wiederholten Abdampfen mit Schwefelsäure noch salpetersaures Quecksilberoxyd unzersetzt bleiben?)

III. Voluminometrische Bestimmung des Arseniks, Antimons und Eisens.

Die bisher zur Prüfung von Chlorkalk, Braunstein u. a. angewendete Titrirmethode mittelst Lösungen von Chromsäure und Eisenoxydulsalz hat F. Kessler (Pogg. Ann. XCV, 204.) auch auf Arsen, Antimon und Eisen angewendet. Wird nämlich eine saure Lösung von arseniger Säure oder Antimonoxyd mit Chromsäure versetzt, so oxydiren sich beide Substanzen zu Arsensäure und Antimonsäure und setzt man zu einer solchen Lösung nachher Eisenoxydulsalz, so reducirt sich nur die Chromsäure, und Arsensäure und Antimonsäure bleiben unverändert.

Um nun Arsenik zu bestimmen, verwandelt man es in arsenige Säure und setzt von einer titrirten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali einen Ueberschuss hinzu, um völlig zu Arsensäure zu oxydiren, was durch die deutlich gelbgrüne Farbe der Flüssigkeit bemerkbar wird. Dann reducirt man den Ueberschuss der zugesetzten Chromsäurelösung mittelst titrirter Eisenchlorürlösung zu Chromoxyd, was durch die blaue Fällung eines Tropfens der Lösung mit Kaliumeisencyanid erkannt wird, und ermittelt endlich wieder durch die titrirte Chromsäurelösung den etwaigen Ueberschuss an zugesetzter Eisenchlorürlösung.

Was die Anfertigung der titrirten Lösungen betrifft, so normirt man ihren Gehalt am zweckmässigsten so, dass die Anzahl der verbrauchten Volumina in einfachem Verhältniss steht zu dem Gewicht Sauerstoff, welches die Chromsäurelösung liefert und die Eisenchlorürlösung absorbirt.

Um die Eisenoxydullösung auf constantem Gehalt zu erhalten, ist es zweckmässig, die graduirte Röhre (Bürette) [illegible]zuschmelzen und zwei Zweigröhren daselbst anzu[illegible] deren eine, mit Hahn versehen, unten in die [illegible]flasche einmündet, während die andere mit dem [illegible] der Vorrathsflasche in Verbindung steht. Letz[illegible]mmunicirt mit der äussern Luft durch ein U Rohr,

welches mit Salzsäure befeuchtete Kupferspäne enthält, so dass nur Stickstoff in die Vorrathsflasche und die Bürette eindringen kann.

Mittelst der angeführten titrirten Lösungen hat der Verf. das Atomgewicht des Arseniks und Antimons bestimmt, indem er seine Chromsäurelösung zuvor mit einer bestimmten Gewichtsmenge chlorsauren Kalis verglich, dessen Sauerstoff von allen oxydirenden Stoffen am sichersten festgestellt ist. Er oxydirte reine arsenige Säure sowohl durch chlorsaures Kali, als auch durch eine mit letzterm stimmende Lösung von chromsaurem Kali und fand für das Arsen das Atomgewicht (H = 1) 75,08—75,24. Die Oxydation der arsenigen Säure durch chlorsaures Kali liess sich ohne Verlust an Chlor, Sauerstoff oder Chlorarsenik so bewerkstelligen, dass die mit ihrem gleichen Gewicht Kalihydrat vermengte arsenige Säure nebst der abgewogenen Menge chlorsauren Kalis in einem Kolben in Wasser gelöst und die auf 100 C. C. verdünnte Lösung mit 30 C. C. Chlorwasserstoffsäure $^1/_4$ Stunde lang auf 100° C. erwärmt wurde.

Um die zu titrirende Arsenverbindung zuerst in arsenige Säure überzuführen, behandelte der Verf. arsensaure Salze mit schwefliger Säure und Schwefelverbindungen des Arseniks mit salzsaurer Lösung von Quecksilberchlorid. In letzterem Fall digerirt man das Schwefelarsenik mit der zwanzigfachen Menge Quecksilberchlorids kurze Zeit im Wasserbade, wobei sowohl $\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{As}$ als $\overset{\prime\prime\prime}{As}$ in $\overset{\cdot\cdot\cdot}{As}$ übergeht, während sich 2HgS + HgCl unlöslich ausscheidet. [2. AsS_3, 9HgCl und $6\dot{H} = 2\overset{\cdot\cdot\cdot}{As}$, 3.(2HgS + HgCl) und 6HCl.] Der Ueberschuss an Quecksilberchlorid ist für die sofortige Titrirung des Filtrats von keinem Einfluss, es kann sogar das schwefelbasische Quecksilberchlorid in der Flüssigkeit suspendirt bleiben und man erspart das Filtriren.

Die oben erwähnte Vergleichung der oxydirenden Substanzen $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot}{Cr}_2$ und $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}$ geschah so, dass ein bestimmtes Maass der titrirten Eisenchlorürlösung mit einer zur völligen Oxydation nicht hinreichenden abgewogenen Menge *des festen* $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot}{Cr}_2$, respect. $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}$ versetzt und der

fehlende Sauerstoff durch eine titrirte Lösung von $\dot{K}\ddot{C}r_2$ ersetzt wurde.

Die voluminometrische Bestimmung des Antimons kann auf dieselbe Weise geschehen wie die des Arsens, aber die das Antimonoxyd enthaltende Lösung muss frei von organischen nicht flüchtigen Säuren sein, weil diese ebenfalls die Chromsäure reduciren. Am besten ist es, salzsaure Lösungen des Antimonoxyds zu bereiten, die hinreichend sauer sind, um bei Zusatz der verdünnten Chromlösung keine Ausscheidung einer unlöslichen Antimonoxydverbindung zu erleiden. Man fällt daher aus solchen Lösungen, die nicht direct zum Titriren geeignet sind, das Antimon durch Schwefelwasserstoff, löst das Schwefelantimon in kochender concentrirter Salzsäure und nimmt den etwaigen Rückhalt an Schwefelwasserstoff durch Quecksilberchlorid weg. Auch kann metallisches Antimon direct mit zweifach-chromsaurem sowohl als mit chlorsaurem Kali zu Antimonsäure oxydirt werden und auf diese Weise, so wie durch Zersetzung des Schwefelantimons auf die oben erwähnte Art ermittelte der Verf. das Atomgewicht des Antimons, welches er = 123,58—123,84 (H = 1) fand. Den Grund, dass diese Zahl von der durch Berzelius gefundenen (120) so wesentlich abweicht, glaubt der Verf. in der von Berzelius gemachten Voraussetzung zu finden, dass das antimonsaure Antimonoxyd aus gleichen Aequivalenten beider Oxydationsstufen bestehe, wofür kein experimentaler Beweis geliefert sei.

Die voluminometrische Bestimmung des Eisens wird auf folgende Art ausgeführt: man reducirt das in Lösung befindliche Eisenoxydsalz mittelst Zinnchlorür zu Eisenoxydulsalz, verwandelt das überschüssige Zinnchlorür durch Quecksilberchlorid in Zinnoxydsalz und titrirt endlich das Eisenoxydulsalz mit der Lösung von zweifach-chromsaurem Kali aus. Wenn Kohleneisen, z. B. Draht u. dergl., in säure gelöst und auf die angegebene Art untersucht n soll, so darf die in Lösung suspendirte Kohle nicht icksichtigt bleiben, weil sie durch die Chromsäure ebenfalls oxydirt wird. Eben so nachtheilig wirken

organische Säuren, z. B. Oxalsäure, wie der Verf. bei Untersuchung des oxalsauren Eisenoxyduls erfuhr.

IV. Voluminometrische Bestimmung von Jodverbindungen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlor und Brom.

Die leichte Bestimmbarkeit des freien Jods nach Bunsen's Methode erregte in A. und F. Dupré (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, 365) den Gedanken, das durch Chlor- oder Bromlösungen von bestimmtem Gehalt ausgeschiedene Jod zu titriren, vorausgesetzt, dass sich eine leicht erkennbare Reaction für das Vorhandensein oder Verschwinden einer bestimmten Verbindung fände. Dies ist in der That der Fall. Versetzt man nämlich ein Jodmetall mit Chlor, so bilden sich mit zunehmender Menge des letztern verschiedene Jodchlorstufen, bis endlich die Verbindung JCl_5 entsteht. Alle mit Ausnahme der letzten färben Schwefelkohlenstoff oder Chloroform intensiv violett und so bald JCl_5 entstanden ist, verschwindet die Färbung plötzlich. Es werden also zur Zersetzung eines Jodmetalls bis zu der anführten Reactionserscheinung auf je 1 Aeq. Jod 6 Aeq. Chlor verbraucht (MJ und $6Cl = MCl$ und JCl_5) und wenn man daher den Gehalt (Titre) des zur Zersetzung gebrauchten Chlorwassers kennt, so kann man aus der Anzahl der verwendeten C. C. desselben sogleich den Jodgehalt berechnen. Die Verf. haben sich durch eine Anzahl Versuche unter denen sie auch Mineralwasser mit nur Spuren von Jodverbindungen prüften, von der Schärfe ihrer Methode hinlänglich überzeugt.

Dass bei diesem Titrirverfahren weder durch Chlor oder Jod angreifbare Oxyde, noch organische Substanzen anwesend sein dürfen, bedarf wohl kaum der Erwähnung. Um den Einfluss organischer Substanzen zu paralysiren, kann man die zu prüfende Lösungen vorher mit Chlorwasser von unbestimmtem Gehalt so lange versetzen, bis die Färbung des Schwefelkohlenstoffs verschwunden ist, und dann nach Zusatz von Jodkaliumlösung, welche aus JCl_5 gerade wieder 6 Atome Jod frei macht (JCl_5 und $KJ = KCl$ und $6J$), das freie Jod auf die gewöhnliche (Bunsen's) Art titrirend bestimmen. Auch der Schwefel-

kohlenstoff, welcher mit der zu prüfenden Lösung vermischt und während des Versuchs fortdauernd geschüttelt wird, muss frei von Schwefel und Schwefelwasserstoff sein.

Brom verhält sich gegen Jod etwas anders als Chlor. Wenn auf 2500 Th. Wasser so viel Brommetall da ist, dass dessen Gehalt 1 Th. Brom beträgt, so bildet sich bei allmählichem Zusatz von Bromwasser zu der jodhaltigen Lösung zuerst BrJ, dessen Entstehung in der Färbung des Schwefelkohlenstoffs nicht so deutlich erkennbar ist, da man den Uebergang von violett nach gelbbraun nur nach einiger Uebung auffasst. Wenn aber Jod neben Brommetallen in sehr verdünnten Flüssigkeiten, d. h. 13000 Th. Wasser auf 1 Th. Brommetall, vorhanden ist, dann bildet sich stets JBr_5 und dieses zeigt dieselbe scharfe Reaction gegen Schwefelkohlenstoff wie Chlorjod. Man braucht sich also nur durch eine vorläufige Probe von dem Verschwinden der Farbe in der zubereiteten Lösung zu überzeugen und dann dieselbe, nochmals verdünnt, auf die früher angeführte Art mit titrirtem Chlor- oder Bromwasser zu bestimmen.

Directe Versuche zeigten, dass, wenn die Verdünnung bis auf 36—95000 Th. Wasser auf 1 Th. Jod und Brommetall stieg, die Resultate stets übereinstimmend und zuverlässig waren, bei Anwendung aber von weniger als 13000 Th. Wasser auf 1 Th. Bromkalium stets schwankend und unzuverlässig wurden.

Die Probe wird am zweckmässigsten in einem grossen Stöpselcylinder ausgeführt, der nach jedem Tropfenzusatz der titrirten Chlorverbindung tüchtig geschüttelt wird. Statt des reinen Schwefelkohlenstoffs kann man auch reines Chloroform anwenden.

XIV.
Ueber die Einwirkung der Wärme auf die essigsauren Verbindungen des Eisenoxyds.

Von

L. Pean de Saint-Gilles.

(Compt. rend. t. XL (No. 11) pag. 568 und *XL (No 24) 1243).*

W. Crum*) hat die Existenz einer merkwürdigen, in reinem Wasser löslichen allotropischen Modification des Thonerdehydrats angegeben, welches er aus dem essigsauren Salze durch eine 10mal 24 Stunden lang fortgesetzte Erhitzung auf ungefähr 100° erhalten hatte. Bei Untersuchung des essigsauren Eisenoxyds erhielt ich ähnliche Resultate und es gelang mir, der Meinung Crum's entgegen, durch doppelte Zersetzung ein essigsaures Eisenoxyd zu erhalten, das beim Kochen keinen Niederschlag bildete.

Ich will die Darstellung dieser Verbindung, sowie mehrere ihrer Eigenschaften hier nicht näher beschreiben, sondern nur bemerken, dass dieselbe beim Erhitzen mit schwefelsaurem Eisenoxyd oder einem Alkalisalz in sehr geringer Menge ihr ganzes Eisenoxydhydrat im unlöslichen Zustand verliert.

Ich werde dagegen im Nachfolgenden den fortgesetzten Einfluss der Wärme, welcher Crum zur Entdeckung des in Wasser löslichen Thonerdehydrats führte, erörtern. Als ich eine Lösung von reinem essigsauren Eisenoxyd in einem siedenden Wasserbade erhitzte, sah ich, nach 4 oder 5 Stunden die Flüssigkeit opalisirend werden; sie erschien im auffallenden Lichte trübe, im durchfallenden bot sie den Anblick einer klaren Flüssigkeit dar. Gleichzeitig ging die ursprünglich dunkel blutrothe Farbe der Flüssigkeit in ziegelroth über, ohne jedoch an Intensität zu verlieren. Dieser Zustand der Flüssigkeit, auf welchen ich

*) Dies. Journ. *LXI, 390.*

noch weiter zurückkommen werde, blieb trotz der Abkühlung, und selbst nach mehrtägiger Ruhe setzte sich aus der Flüssigkeit kein Niederschlag ab. Nachdem sie 25—30 Stunden ununterbrochen auf diese Weise erwärmt worden war, unterwarf ich sie einer Untersuchung. Sie hatte den Metallgeschmack der Eisensalze gänzlich verloren, dagegen den des Essigs angenommen. In einem dünnen, offenen Gefässe zum Kochen gebracht, entwickelte sie viel Essigsäure und blieb lange Zeit durchsichtig, nach Verlauf von $1^1/_2$—2 Stunden aber setzte sich das Eisenoxydhydrat vollständig ab.

Dennoch war es mir nicht möglich die lösliche Modification dieses Hydrats nach der von Crum bei der Thonerde angewandten Behandlungsweise zu erhalten. Dagegen gab mir die Beobachtung der Eigenschaften des auf solche Weise transformirten essigsauren Salzes bald ganz unerwartete Resultate, denn es besitzt in der That die Verbindung nicht mehr die gewöhnlichen Eigenschaften der Eisensalze.

Das Schwefelcyankalium erhöht keineswegs seine Farbe, während es die Auflösung des gewöhnlichen essigsauren Eisenoxyds sehr stark röthet. Das Kaliumeisencyanür bildet, wie alle andern Salze des Kalis, einen ocherbraunen Niederschlag, welcher nach längerem Stehen grünlich wird.

Eine Spur Schwefelsäure oder eines Alkalisalzes schlägt das ganze Eisen in Form eines rothbraunen Niederschlags nieder, der in der Kälte in allen Säuren, selbst in den concentrirtesten unlöslich ist. Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure wird er gelöst, Salpetersäure greift ihn aber nicht an.

Giesst man die Flüssigkeit in Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure, so entsteht ein ziegelrother, körniger und sehr zertheilter Niederschlag, der sich am Boden des Gefässes sammelt und sich leicht zusammensetzt. Dieser Niederschlag, der in seiner Form dem gewöhnlichen Eisenoxydhydrat nicht gleicht, kann, ohne eine Veränderung zu erleiden, mit Säuren, so concentrirt sie auch sein mögen, ja selbst mit Königswasser gewaschen werden. Wenn man aber durch ein- oder zweimaliges Decantiren mit

destillirtem Wasser die Mutterlauge von dem grössten Theile der Säuren, welche sie enthält, befreit, so sieht man sogleich den Bodensatz vollständig verschwinden. Er löst sich zu einer ziegelrothen, opalisirenden Flüssigkeit, welche der des modificirten essigsauren Salzes ganz ähnlich ist. Man kann auf diese Weise, bei Anwendung von Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure einen fortgesetzten Wechsel von Fällungen und Auflösungen bewirken, aber bei Anwendung irgend einer andern Säure (ausgenommen der Essigsäure) löst sich der einmal entstandene Niederschlag nicht mehr in reinem Wasser.

Diese neue und merkwürdige Substanz wird nicht gefällt durch wässrigen Alkohol, durch mit Wasser verdünnte Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure, Essigsäure in allen Graden der Concentration, die essigsauren Verbindungen der Thonerde, des Eisens und des Chroms.

Um die Substanz von Essigsäure, welche sie zuerst auflöste, zu befreien, musste ich dieselbe mit Salzsäure niederschlagen. Es ist mir aber noch nicht gelungen, diese letztere Säure vollständig davon zu trennen, und eine rein wässrige Lösung der Eisenverbindung zu erhalten. Doch habe ich, nachdem ich den Niederschlag auf eine verglühte Porzellanplatte gebracht, eine Substanz von dem Ansehen eines nassen Firnisses erhalten, die nur wenig Säure enthielt, da die Mutterlauge fast gänzlich aufgesogen worden war. In diesem Zustand war sie vollständig löslich in Wasser und hatte keinen wahrnehmbaren Geschmack. Nach dem Austrocknen im Vacuo hatte sie ihre Löslichkeit verloren. Die wässrige Lösung lässt ebenfalls das Eisenoxydhydrat im umlöslichen Zustande fallen, sobald sie gekocht wird. Essigsäure verhindert das Entstehen dieses Niederschlags, aus welchem Umstand sich erklären lässt, warum es mir nicht gelungen ist, diese Säure durch Kochen vollständig zu entfernen, ohne zu gleicher Zeit Ausscheidung des Eisens zu bewirken.

Die im reflectirten Lichte beobachtete Trübung des durch Wärme modificirten essigsauren Salzes könnte Zweifel erregen, ob diese Flüssigkeit eine wirkliche Auflösung ist; denn obgleich sie unter den Mikroskop bei 200maliger

Vergrösserung ganz gleichartig erscheint, ist die Vermuthung dennoch begründet, es könne die Eisenverbindung darin in einem ähnlichen Zustande, wie das in Oxalsäure gelöste Berliner Blau, vorhanden sein. Uebrigens ist sie vollkommen flüssig, kann ohne Veränderung gefrieren und filtrirt sehr leicht durch Papier, das von den begleitenden Kalksalzen gereinigt worden ist. Die Eigenschaften dieser Flüssigkeit sind daher, nach den zahlreichen Angaben darüber, die einer wirklichen Auflösung, und sollte auch dieser Ausdruck ihre Natur nicht genau bezeichnen so würde er mir dennoch als der einzige erscheinen, durch welchen, für jetzt wenigstens, die speciellen Erscheinungen erklärt werden können, welche sie darbietet.

Dies sind die allgemeinen Resultate, welche ich bis jetzt mit den essigsauren Verbindungen des Eisens erlangt habe. Obgleich die sämmtlichen beobachteten Thatsachen und die zahlreichen Analogien zwischen diesen Reactionen und jenen der Thonerde übereinzukommen scheinen, um die Existenz einer allotropischen Modification des Eisenoxydhydrats zu beweisen, werde ich mich nicht eher darüber aussprechen, bis ihre Zusammensetzung festgestellt sein wird.

Bei Fortsetzung der vorstehenden Arbeit habe ich zuvörderst nach dem Rathe Thenard's die Frage zu beantworten gesucht: Ob die beobachteten Thatsachen allein von einer Modification des Eisenoxydhydrates oder etwa von einer speciellen Reaction unter dem Einfluss der Wärme zwischen den Elementen dieses Hydrats und denjenigen der Essigsäure herrühren.

Wie ich schon angegeben habe, wird die Anwendung der Analyse dadurch verhindert, dass es so schwierig ist, die aus dem essigsauren Eisenoxyd gewonnene modificirte Verbindung gehörig zu isoliren. Ich habe daher zur Synthese meine Zuflucht genommen, welche mir erlaubt hat, den Gegenstand dieser Untersuchungen möglichst allgemein zu behandeln.

Nachdem ich die Umwandlung untersucht hatte, welche eine Temperatur von 100° in der essigsauren Lösung des *Eisenoxydhydrats* hervorruft, habe ich untersucht, welche

Wirkung, dieselbe Temperatur auf das Hydrat im freien Zustande äusserte.

Das Eisenoxyd stellte ich mir durch Zersetzung des Eisenchlorürs in der Kälte bald durch Ammoniak (chocoladefarben), bald durch doppeltkohlensaures Natron dar (ochergelb). Nachdem ich mich versichert hatte, dass der Niederschlag, nach oftmaligem Waschen mit kaltem Wasser, vollständig von Alkali befreit war, vertheilte ich denselben in Wasser und erhitzte ihn. Nach einigen Augenblicken des Aufkochens war die Einwirkung schon durch eine Veränderung in der Farbe des Niederschlags erkennbar, vorzüglich aber daran, dass er sich nicht mehr völlig in Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure löste. Bei fortgesetztem Erhitzen des Hydrats im Wasserbade nahm es allmählich die ziegelrothe Farbe an, welche die modificirte essigsaure Verbindung charakterisirt. In diesem Zustande verschwindet dasselbe nicht nur in Essigsäure, sondern auch in verdünnter Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure augenblicklich. Es entsteht auf diese Weise eine im auffallenden Licht trübe, im durchfallenden klare, stark ziegelroth gefärbte Flüssigkeit, welche mit einem Worte dem direct modificirten essigsauren Salze ähnlich ist, von welchem es auch alle andern Eigenschaften besitzt.

Ich habe nicht nöthig, die Consequenzen dieses Versuchs hervorzuheben. Man erhält dasselbe Resultat mit Eisenoxydhydrat durch Erwärmen entweder vor oder nach seiner Lösung in Essigsäure. Die Essigsäure ist mithin kein zur Reaction nothwendiges Element. Hierfür spricht auch die beim Auflösen des modificirten Hydrats in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure entstehende opalisirende Flüssigkeit.

Ausser der Erscheinung des durch Wärme modificirten essigsauren Salzes unterscheiden noch folgende Eigenschaften das modificirte Hydrat von dem gewöhnlichen, in der Kälte gefällten Hydrat.

1) Das modificirte Eisenoxydhydrat ist in den concentrirten Säuren in der Kälte unlöslich, selbst kochende Salpetersäure äussert fast keine Wirkung auf dasselbe. Es zeigt mithin einigermassen die Eigenschaften eines indif-

ferenten Oxyds, während das gewöhnliche Eisenoxydhydrat, wie bekannt, sich leicht mit den Säuren selbst bei niedriger Temperatur verbindet.

2) Diese entgegengesetzten Eigenschaften stellen sich auch in folgender Reaction dar. Wird gewöhnliches Eisenoxydhydrat mit Ferrocyankalium und Essigsäure befeuchtet, so entsteht augenblicklich Berlinerblau, während das modificirte Eisenoxyd unter gleichen Umständen seine Farbe nicht merklich verändert.

2) Das bei mittlerer Temperatur dargestellte und getrocknete gewöhnliche Eisenoxydhydrat bietet, wenn es blos zur Dunkelrothglühhitze erwärmt wird, die sehr auffallende Erscheinung des Erglühens dar, auf welche Berzelius wiederholt die Aufmerksamkeit gerichtet hat.

Neuerlich hat Regnault gefunden, dass die specifische Wärme des Eisenoxyds durch Glühen vermindert wird. Hiernach glaubt er, dass das Erglühen einer plötzlichen Verminderung der Capacität dieses Oxyds entspricht. Wie dem auch sei, so zeigt sich hier eine sehr bestimmte Grenzlinie zwischen den zwei Zuständen der chemischen Activität und der Passivität des Eisenoxyds.

Diese Bemerkung gilt auch von dem Chromoxyd und mehreren anderen Substanzen. Das modificirte Eisenoxydhydrat, sei es aus gewöhnlichem Hydrat durch Erhitzen in kochendem Wasser oder aus der modificirten essigsauren Verbindung durch ein Alkali gefällt worden, zeigt nie ein Erglühen. Mit einem Worte, es verhält sich wie das geglühte, passive Oxyd, mit welchem es auch in seiner ziegelrothen Farbe vollständig übereinkommt.

Wird das modificirte Hydrat bis 100° erhitzt, so verliert es, nach einer gewissen Anzahl von Stunden (je nachdem die Temperatur des Bades mehr oder weniger constant ist), die ursprüngliche Eigenschaft, mit gewissen Säuren eine rothe und opalisirende Flüssigkeit zu geben. Hiernach scheint die fragliche Eigenschaft beim Eisenoxyde einem gewissen bestimmten Wassergehalte zu entsprechen. Ein vollkommen modificirter, durch kohleusaures Natron erhaltener Niederschlag, welcher frei von Alkali und Kohlensäure war, zeigte genau die Zusammensetzung Fe_2O_3, HO.

Diese Zusammensetzung, welche auch die krystallisirten Arten des natürlichen Eisenoxydhydrats haben, erhielt ich auch bei mehren direct modificirten Hydraten; in allen den Fällen aber, in welchen das Hydrat längere Zeit erhitzt, mit Essigsäure nicht mehr eine opalisirende Flüssigkeit gab, fand ich, dass dasselbe weniger als ein Aequivalent Wasser enthielt.

Es war übrigens leicht, diese fortschreitende Entwässerung vorauszusehen, wenn man die Versuche de Senarmont's beachtet, welcher nicht nur das Eisenoxyd dadurch vollständig von Wasser befreite, dass er es mit Wasser in eine Röhre einschloss und diese auf 180° erhitzte, sondern selbst das Eisenchlorid bei 250° zerlegte und als Spaltungsprodukte wasserfreies Oxyd und freie Chlorwasserstoffsäure erhielt. Diesen Thatsachen gegenüber kann man sich kaum der Ansicht entziehen, dass in dem durch Wärme modificirten Acetat die Base nicht auf gleiche Weise von der Säure geschieden worden sei, nur mit dem Unterschiede, dass, da die Temperatur weniger hoch war, sich nicht wasserfreies Eisenoxyd, wohl aber das modificirte Eisenoxydhydrat Fe_2O_3, HO bildete, dessen hauptsächlichste Eigenschaft die ist, mit Essigsäure eine im auffallenden Licht trübe, im durchfallenden dagegen klare Flüssigkeit zu bilden.

Ich habe im Vorhergehenden angegeben, dass essigsaure Alkalien Eisenlösungen vollständig in der Siedhitze fällen. Der Niederschlag ist ein Gemenge von basisch-essigsaurem Salz und schon modificirtem Hydrat. Ohne hier auf die Anwendung einzugehen, welche man hieraus für die Analyse und die Trennung verschiedener Metalloxyde machen könnte, bemerke ich nur, wie wichtig es ist, bei der Bereitung des essigsauren Salzes die Gegenwart fremder Salze zu vermeiden. Die sicherste und schnellste Methode zu dessen Darstellung besteht darin, dass man durch etwas kohlensaures Natron gefälltes und gut mit destillirtem Wasser gewaschenes Eisenoxydhydrat in von Schwefelsäure freier Essigsäure auflöst. Schliesslich erwähne ich noch, dass Thonerdehydrat, längere Zeit bei 100° erwärmt, eben so wie Eisenoxydhydrat unlöslich in

Säuren und selbst in Kali geworden ist. Dies Resultat, welches die Versuche W. Crum's über die durch Wärme modificirte Thonerde voraussehen liessen, zeigt eine neue Uebereinstimmung zwischen den Eigenschaften der Thonerde und des Eisenoxyds. Das Chromoxydhydrat dagegen ging bei derselben Temperatur und während mehr als 20 Stunden nicht in eine andere Modification über, es behielt seine ursprüngliche Farbe und sein äusseres Ansehen bei. Nur war es weniger löslich in Säuren geworden, gab aber mit kochender Essigsäure noch essigsaures Chromoxyd und beim Erhitzen zeigt es das Erglühen, welches das lösliche Oxyd characterisirt.

Noch habe ich die Beobachtung beizufügen, dass saure Auflösungen von Iridium, eben so wie Eisenoxydlösungen, durch essigsaure Alkalien in der Siedhitze gefällt werden, während Platinchlorid diese Reaction nicht giebt. Diese Eigenschaft könnte, wie ich glaube, zur Trennung des Iridiums von Platin benutzt werden.

XV.
Ueber die englischen Pektolithe.

Von

M. F. Heddle und **R. P. Greg.**

(Philos. Magaz. (4.) IX. No. 59, pag. 248.)

Durch einen Irrthum ist der Wassergehalt von v. Kobell's Pektolith in Thomson's Mineralogie statt 3,89 zu 8,89 angegeben und dieser Irrthum hat Thomson verführt, ein im Grünstein von Kilsyth vorkommendes Mineral, welches augenscheinlich nichts als Pektolith ist, mit dem Namen Wollastonit zu belegen. Dieses Mineral fand auch später Lord Greenock in der Nachbarschaft Edinburgh's und zwar nach Rose's Angabe in dem Costorphin-Hügel. Damit stimmt auch Walker's Analyse des Minerals aus dem genannten Hügel. In den mineralogi-

schen Werken steht es unter dem Artikel Tafelspath; aber da es Natron statt Kalk enthält, muss es ein Pektolith sein.

Thomson beschreibt unter dem Namen „*Stellit*“ ein Mineral als Zeolith, welches im Grünstein bei Kilsyth gefunden worden; wir haben das Originalstück neulich gesehen und stehen nicht an, dasselbe als gewöhnlichen Pektolith zu betrachten.

Trotz der Analysen des Wollastonits vom Schlossberg in Edinburgh von Kennedy nennt Thomson den Wollastonit des Edinburgher Mineralogen Prehnit. Da unsere Analysen mit der Zusammensetzung eines der gewöhnlichen Pektolithe übereinstimmen und weisser Prehnit mit dem Schlossberg-Mineral zusammen vorkommt, so wird Thomson's Probe Prehnit enthalten haben. Wir erhielten bei der Analyse:

$\dddot{Si}$	55,12	53,06
$\dddot{Al}$	0,30	0,46
$\dddot{Fe}$	0,52	—
$\dot{Ca}$	33,36	33,48
$\dot{Na}$	7,85	9,98
$\dot{K}$	0,36	0,29
$\dot{H}$	3,13	—

Der Wollastonit des Schlossbergs findet sich im Trapp in scheibenförmigen Massen, durchscheinend und strahlig krystallinisch.

Die von Forrest im Grünstein von Ratho bei Edinburgh gefundenen Varietäten sind blassgrün, faserig und strahlig, begleitet von Steatit, Kalkspath, Schwerspath und Hämatit, auch finden sich Pseudomorphosen nach Analcim und selten deutliche Krystalle. Die faserige Varität ist anfangs sehr weich, verwittert aber bald und wird asbestähnlich. Ihr spec. Gewicht ist = 2,881. Die Analyse gab für die faserige Masse (a) und die Krystalle (b) folgende Resultate:

	(a)	(b)	
$\dddot{Si}$	52,525	52,580	
$\dddot{Al}$	0,884	1,456	
$\dot{C}a$	32,794	33,750	
$\dot{N}a$	9,752	9,258	(etwas kalihaltig)
$\dot{H}$	3,040	2,800	
$\dot{M}g$	Spur		
	98,995	99,844	

Im Knockdolian-Hügel bei Ballanträ in Ayrshire fand M'. Gibbon in Kalkstein ein Mineral von 2,778 spec. Gew. in nadelförmigen Krystallen. Dasselbe ist nach unserer Analyse (s. unten die Tabelle) Pektolith. Vor einiger Zeit erhielten wir dasselbe, begleitet von Mesotyp und Stilbit, von Talisker auf der Insel Skye, welches auch schon mit etwas abweichenden Resultaten (s. dies. Journ. LVIII, 254) A. J. Scott analysirt hat.

Endlich findet sich dies Mineral, unter dem Namen Tremolith bekannt, an der Küste bei Girvan in Ayrshire sehr reichlich und schön, durchsichtig und faserig krystallinisch bis undurchsichtig, bisweilen so weich wie der Okenit von Faröe. Die Analyse davon s. unten in der Tabelle.

In Schottland findet sich Pektolith an folgenden Orten: Kilsyth, Costorphin-Hügel, Loch-End, Edinburgh-Schloss, Ratho, Knockdolian-Hügel, Girvan in Ayrshire und Talisker auf Skye (nach Prof. Thomson auch bei Bishoptown und Kilpatrick). Die Exemplare von den Morne-Gebirgen waren nach unsern Analysen kein Pektolith, sondern Tafelspath.

Frankenheim behauptet, der Pektolith sei wasserfrei, weil er zu beweisen wünscht, er gehöre zur Hornblende. Aber an keinem einzigen Fundort kommt er wasserfrei vor und sein Wassergehalt variirt an den verschiedenen Fundorten nicht bedeutend, bleibt auch, wenn das Mineral bei 100° getrocknet war, unveränderlich derselbe. Das Schlossberg-Mineral verlor, 10 Minuten der Rothgluth ausgesetzt, 1,2 p. C., nahezu $^1/_2$ Stunde weiss geglüht 3,13 p. C. Da das gepulverte Mineral nicht eben stark hygroskopisch ist und sein Wasser in der Hitze so fest hält, so ist es

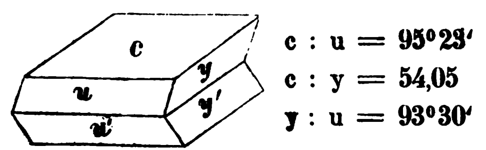
eine ungerechtfertigte Annahme, das Wasser als unwesentlich in ihm zu betrachten.

In Bezug auf die Formel desselben herrscht Meinungsverschiedenheit. Dr. Scott verwirft Berzelius' Formel und stellt eine neue auf, aber da der von ihm gefundene Wassergehalt den aller andern Analysen überschreitet, so stimmt seine Formel nicht mit den Resultaten der andern Analysen. Frankenheim verwirft ebenfalls Berzelius' Formel und bietet dafür $4(\dot{C}a, \dot{N}a), 3\dddot{S}i + \dot{H}$ oder $4.\dot{C}a_4\dddot{S}i_3 + 4.\dot{N}a\dddot{S}i_3 + 5\dot{H}$, welche allerdings mit den Analysen wohl übereinstimmt, mit Ausnahme des Wassers. Indem er Letzteres ganz auslässt und $\dot{C}a, \dot{M}g, \dddot{A}l, \dddot{F}e$ und $\dot{N}a = \dot{R}$ setzt, gewinnt er die Formel der Hornblende $\dot{R}_4\dddot{S}i_3$.

Wir haben aus unsern Analysen, und zwar aus denen der Krystalle von Ratho die Formel $3.\dot{N}a\dddot{S}i + 4.\dot{C}a_3\dddot{S}i_2 + 3\dot{H}$ berechnet, diese verlangt in 100 Th.:

$\dddot{S}i$	52,574
$\dot{C}a$	34,947
$\dot{N}a$	9,683
$\dot{H}$	2,796

Dieses ist auch die von Berzelius vorgeschlagene Formel und sie ist der beste Ausdruck für die Resultate der Analysen. Sie ist nicht die der Hornblende, sondern des Augits $\dot{R}_3\dddot{S}i_2$, wie des Tafelspaths.



c : u = 95°23′
c : y = 54,05
y : u = 93°30′

Die Krystallform des Pektoliths ist die des Wollastonits. Spaltbar vollkommen parallel c und u. Sehr krystallinische Exemplare des Pektoliths von Mte. Baldo und vom Schlossberg in Edinburgh haben Spaltungsflächen unter 95°30′.

Der Pektolith, sehr verbreitet in Schottland, ist identisch mit Wollastonit und dem Stellit Thomson's, mit dem Stellit Sheppard's und dem Osmelit Breithaupt's.

Tabelle der Analysen.

Fundort:	Mte. Baldo	Kilsyth	Costorphine-Hügel	Schlossberg in Edinburgh		Ratho faserig	Ratho krystallis.	Knockdolian-Hügel
Anal. von:	v. Kobell	Thomson	Walker	Kennedy	Heddle	Heddle		Heddle
Si	52,34	52,74	54,00	51,50	53,06	52,53	52,58	53,240
Ca	35,20	31,68	30,79	32,00	33,48	32,79	33,75	32,220
Na	9,60	9,60	5,55	8,50	9,98	9,75	9,26	9,570
H	2,80	2,00	5,43	5,00	3,13	3,04	2,80	3,600
Al Fe, Mg K	Spuren	3,39 Wollastonit	2,59	1,00	0,75	0,88	1,46	1,002

Fundort:	Talisker	Insel Skye	Girvan, Ayrshire	Bishoptown	Baiern „Osmelit“	Bergen-Hügel, New-Jersey, „Stellit“	Isle-Royal, Obere See	Mte.Baldo, Tyrol
Anal. von:	Heddle	Scott	Heddle	Dr. Thomson	Adam	Kendall	Dickenson	v. Kobell
Si	53,820	52,000	53,48	52,07	52,91	54,00	55,00	51,30
Ca	29,880	32,850	34,39	32,80	32,96	32,10	32,53	33,77
					K 6,10			
Na	9,551	7,670	9,88	9,60	2,79	8,89	9,72	8,26
H	3,760	5,058	3,26	2,00	4,01	2,96	2,75	3,89
Al Fe, Mg K	2,728	1,820	0,41	4,20	0,86	1,90	1,10	2.47

XVI.

Analyse einiger Feldspathe.

Die ältesten krystallinischen Gesteine Cañadas, das Laurentian-System genannt, bestehen aus krystallinischen meist gneissigen und quarzigen Schichten. Diese werden von krystallinischem Kalkstein zwischenlagert, der oft Skapolith, Augit, Magnesiaglimmer, Serpentin, Flussspath, Apatit, Spinell u. a. Mineralien enthält. Ausser den Kalksteinen ist ein anderes wichtiges Glied des Systems ein Gestein, welches hauptsächlich aus Feldspath besteht mit geringen Antheilen schwarzen Glimmers, grünen Augits und hie und da Körnern von Granat, Epidot und Quarz; oft findet sich auch darin Hypersthen, Ilmenit, ein wenig Schwefelkies und zerstreut kohlensaurer Kalk.

Dies Feldspathgestein hat nach T. S. Hunt (Phil. Mag. IX. No. 60, p. 354) ein verschiedenes Ansehen, bisweilen verwirrt krystallinisch, mit Spaltungsflächen von 3—4 Linien im Durchmesser, in den Zwischenräumen mit einem feinkörnigen etwas kalkhaltigen Teig ausgefüllt; bisweilen gleichmässig körnig, öfters enthält aber ein körniger Grundbestandtheil in Zwischenräumen die oft einige Zoll dicken, spaltbaren Feldspathstücken. Selten kommen die Feldspathe in deutlichen Krystallen vor, sie sind jedoch triklinisch spaltbar und von 2,66—2,73 spec. Gewicht, gehören daher zum Albit und Anorthit. Die Farbe des Gesteins ist grau und blauweiss bis lavendel- und violett-blau.

Die bläuliche Feldspathvarietät ist oft opalisirend und daher von Manchen für Labradorit gehalten. Indessen zeigen die Analysen, dass, während alle als Basen Natron und Kalkerde enthalten, die Zusammensetzung sehr wechselt zwischen der des Labradorits, Andesits und Anorthits.

Das bemerkenswertheste Vorkommen dieser Feldspathe ist im Kirchspiel Chateau Richer, Grafsch. Montmorency bei Quebec, wo eine feinkörnige grünlich- oder grauweisse Grundmasse grosse rothe Feldspathstücke einschliesst. Die

letztern sind glasglänzend, von 2,667—2,274 spec. Gewicht, Härte = 6 und haben folgende Zusammensetzung:

$\dddot{Si}$	59,55	59,85	59,80	
$\bar{\dddot{Al}}$	25,62	25,55	25,39	
$\bar{\dddot{Fe}}$	0,75	0,65	0,60	
$\dot{Ca}$	7,73	6,94	7,78	7,89
$\dot{Mg}$	Spur	0,11	0,11	
$\dot{K}$	0,96	0,96	1,00	
$\dot{Na}$	5,09	5,09	5,14	
Glühverlust	0,45	0,30	—	
	100,15	99,45	99,82	

entsprechend dem Andesin.

Die grünliche Grundmasse besteht aus Körnern von der Spaltbarkeit, Härte und dem Glanz des Feldspaths, hat ein spec. Gewicht = 2,665—2,668 und giebt an Essigsäure etwas $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, $\bar{\dddot{Fe}}$ und $\bar{\dddot{Al}}$ ab. Ein so behandeltes Stück hatte folgende Zusammensetzung:

$\dddot{Si}$	58,50
$\bar{\dddot{Al}}$	25,80
$\bar{\dddot{Fe}}$	1,00
$\dot{Ca}$	8,06
$\dot{Mg}$	0,20
$\dot{K}$	1,16
$\dot{Na}$	5,45
Glühverlust	0,40
	100,57

wenig vom Andesin abweichend.

Die mit dem Feldspath vorkommende Hornblende ist blätterig, spaltbar parallel den Seitenflächen des schiefen Prismas von 87°, von 3,409—3,417 spec. Gewicht, Härte = 6, glasglänzend, Farbe schwärzlichbraun, in dünnen Lamellen gelblichbraun, Pulver aschgrau, geglüht röthlich grau, Zusammensetzung folgende:

Si	51,85	51,35
Al	3,90	3,70
Fe	20,20	20,56
Ca	1,60	1,68
Mg	21,91	22,59
Glühverlust	0,20	0,10
	99,66	99,98

ist also Hornblende.

Eine andere fein körnige Varietät jenes Feldspaths ist blass grünlich oder bläulich grau, glasglänzend auf den Spaltungsflächen, sonst wachsglänzend, von 2,681 spec. Gewicht, und enthält nur braunschwarzen Glimmer. Er besteht aus:

Si	55,80
Al	26,90
Fe	1,53
Ca	9,01
Mg	0,27
K	0,86
Na	4,77
Glühverlust	0,45
	99,59

In der Nähe von Chateau Richer finden sich Mauern aus einer bisher noch nicht anstehend gefundenen Feldspathart. Sie ist grobkörnig, hell rothgrau, glasglänzend, deutlich spaltbar und enthält Körner von Ilmenit und bräunlichem Glimmer. Die Feldspathkrystalle sind oft 3 bis 4 Zoll lang und 1 Zoll dick, die Spaltungsflächen gestreift. Härte = 6, spec. Gewicht = 2,680—2,692, glasglänzend, lavendelblau, helldurchscheinend, Bruch muschelig. Zusammensetzung:

Si	57,20	57,55	57,35
Al	26,40	27,10	27,30
Fe	0,40		
Ca	8,34	8,73	
K	0,84	0,79	
Na	5,83	5,38	
Glühverlust	0,65	0,20	0,25
	99,66	99,75	

Im District Montreal findet sich dieselbe Feldspathart neben krystallinischem Kalkstein, oft frei von fremden Mineralien, oft reich daran, namentlich an Augit und Ilmenit. Ein homogenes Stück Gestein von Rowdon war von 2,691 spec. Gewicht, bläulich weiss, körnig, durchscheinend und hatte folgende Zusammensetzung:

$\dddot{\text{Si}}$	54,45
$\overline{\dddot{\text{Al}}}$	28,05
$\overline{\dddot{\text{Fe}}}$	0,45
$\dot{\text{Ca}}$	9,68
$\dot{\text{K}}$	1,06
$\dot{\text{Na}}$	6,25
Verlust	0,55
	100,49

sehr ähnlich dem Labradorit.

Nachstehende Analysen betreffen a. einen Feldspath von Morin mit 2,684—2,695 spec. Gewicht, grünlich grau, matt perlglänzend; b. einen Feldspath aus einem Rollgestein in Drummond, West-Canada, von 2,697 spec. Gewicht, lavendelblau.

		a.	b.
	$\dddot{\text{Si}}$	54,20	54,70
	$\overline{\dddot{\text{Al}}}$	29,10	29,80
	$\overline{\dddot{\text{Fe}}}$	1,10	0,36
	$\dot{\text{Ca}}$	11,25	11,42
	$\dot{\text{Mg}}$	0,15	Spur
Aus dem Verlust	$\dot{\text{K}}$	3,80	0,23
Aus dem Verlust	$\dot{\text{Na}}$	—	2,44
	Glühverlust	0,40	0,40
		100,00	99,35

Bei La-Chute an d. Rivière du Nord findet sich mit krystallinischem Kalk eine grünliche Grundmasse mit lavendelblauem, glasglänzendem Feldspath, von 2,687 spec. Gewicht und vollkommen spaltbar.

Seine Zusammensetzung ist:

$\dddot{\mathrm{Si}}$	58,15
$\dddot{\overline{\mathrm{Al}}}$	26,09
$\dddot{\overline{\mathrm{Fe}}}$	0,50
$\dot{\mathrm{Ca}}$	7,78
$\dot{\mathrm{Mg}}$	1,16
$\dot{\mathrm{K}}$	1,21
$\dot{\mathrm{Na}}$	5,55
Glühverlust	0,45
	99,89

Thomson's Bytownit scheint eine dieser körnigen Feldspathvarietäten zu sein. Der Verf. prüfte ein authentisches Exemplar davon mit 2,732 spec. Gewicht und 6,5 Härte und fand in 100 Theilen:

$\dddot{\mathrm{Si}}$	47,40	47,30
$\dddot{\overline{\mathrm{Al}}}$	30,45	
$\dddot{\overline{\mathrm{Fe}}}$	0,89	
$\dot{\mathrm{Ca}}$	14,24	
$\dot{\mathrm{Mg}}$	0,87	
$\dot{\mathrm{K}}$	0,38	
$\dot{\mathrm{Na}}$	2,82	
Verlust	2,00	
	99,05	

Die Analyse der Gesteine wurde so ausgeführt: Der Verf. schloss mit $\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\mathrm{C}}$ auf, um die erdigen Bestandtheile zu ermitteln, und schmolz mit $\dot{\mathrm{Ca}}\ddot{\mathrm{C}}$ und NH_4Cl zweimal, um die Alkalien auszuziehen (s. dies. Journ. LIX, p. 159 und LX, p. 244).

Der so häufig mit vorkommende Ilmenit hatte 4,65 bis 4,68 spec. Gewicht, Härte = 6, hellmetallischen Glanz, war nicht magnetisch und von folgender Zusammensetzung:

Titansäure	39,86
Eisenoxyd	56,64
Magnesia	1,44
Quarz u. s. w.	4,90
	102,84

Aus den obigen Analysen zieht der Verf. den Schluss, dass die zwischen Albit und Anorthit fallenden Feldspathe Gemenge dieser beiden Species seien, als homöomorpher

Substanzen, wie neuerlich Scheerer alle Feldspathe als Verbindungen von Anorthit mit Labrador, Anorthit mit Albit (Orthoklas) oder Labrador mit Albit betrachtet.

XVII.

Ueber die Zusammensetzung des Euklas.

Von

A. Damour.

(*Compt. rend. t. XL. (No. 17.) 1855, p. 942.*)

Der Euklas, aus Südamerika 1785 durch Dombey zu uns gebracht, wurde von Vauquelin und Berzelius analysirt und nach den Analysen als ein Silicat von Thonerde und Beryllerde betrachtet. Meine Versuche damit ergaben, dass derselbe noch ausserdem 6 p. C. Wasser und Fluor enthält.

Das Wasser bestimmte ich durch 4 Versuche. In den 3 ersten Versuchen wurde Euklas in einem Platintiegel bis zum Schmelzen erhitzt, er bildete dann ein weisses, mattes Email, welches stark an den Wänden des Tiegels adhärirt. Beim 4ten Versuch wurden 0,7195 Grm. Euklas in groben Stücken in einem Platintiegel während einer Viertelstunde bis zum Rothglühen erhitzt; sie verloren dadurch weder an ihrer Durchsichtigkeit noch an ihrem Gewichte. Wurde darauf die Hitze mit Hülfe einer Lampe mit doppeltem Luftzug bis zur Kirschrothglühhitze gesteigert und darin 3 Stunden lang erhalten, so verlor die angewendete Menge 0,0435 Grm. oder 0,0604 Grm. für 1 Grm. —

Erhitzte ich bei derselben Temperatur die Mineralstücke noch eine Stunde länger, so blieb ihr Gewicht unveränderlich. In der Weissglühhitze endlich verlor das Mineral im Ganzen 0,0462 Grm. oder 0,0642 Grm. für 1 Grm. Substanz.

Zur Bestimmung der durch die Wärme entweichenden flüchtigen Körper wendete ich folgenden Apparat an.

Das in groben Stücken angewendete Mineral legte ich in ein Platinschiffchen und stellte dieses in eine Röhre aus Platin von 41 Centim. Länge und 15 Millim. innerm Durchmesser. Das eine Ende der Platinröhre ging in eine dünnere Röhre aus, welche mittelst eines Korks an eine gewogene, Uförmige Glasröhre befestigt war. Nachdem der ganze Apparat getrocknet worden war, liess ich einen Luftstrom mittelst des Aspirators hindurchgehen und erhitzte sodann mit Hülfe einer Deville'schen Lampe die Platinröhre stark an dem Theil, an welchem das Schiffchen mit der Substanz stand. Die durch das Erhitzen entwickelten flüchtigen Körper setzten sich in der Glasröhre ab und bildeten einen leichten weissen Ueberzug, da wo die Platinröhre eintrat. Nach beendigtem Glühen wurde die Glasröhre, welche die condensirte Flüssigkeit enthielt, abgenommen und gewogen, um die Menge der condensirten Substanz zu bestimmen.

Die festen Bestandtheile des Euklas bestimmte ich in 4 Analysen, und erhielt dabei folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.	Sauerst.	
Kieselsäure	0,4156	0,4167	0,4151	0,4177	0,4163	0,2161	4
Thonerde	0,3354	0,3415	0,3435	0,3425	0,3407	0,1592	3
Beryllerde	0,1695	0,1705	0,1690	0,1696	0,1697	0,1073	2
Kalk	0,0020	0,0015	0,0012	0,0009	0,0014	—	—
Eisenoxydul	0,0127	0,0110	0,0094	0,0081	0,0103	—	—
Zinnoxydul	—	—	0,0026	0,0042	0,0034	—	—
Wasser	0,0604	—	—	—	0,0604	0,0537	1
Fluor	0,0038	—	—	—	0,0038	—	—
					1,0060		

Wie man sieht, verhalten sich die in den wesentlichen Bestandtheilen des Euklas, nämlich in Kieselsäure, Thonerde, Beryllerde und Wasser enthaltenen Quantitäten Sauerstoff wie 4 : 3 : 2 : 1, wonach sich seine Zusammensetzung durch die Formel

$$6\dot{Be}, 3\dddot{Al}, 4\dddot{Si} + 3\dot{H}$$

ausdrücken lässt.

Das Eisenoxyd scheint ein zufälliger Bestandtheil des Euklas und Ursache der verschiedenen Nuancen in seiner Färbung zu sein. An gewissen Krystallen des Euklas be-

merkt man nach allen Richtungen hin eingewacl Blätter von Eisenglanz.

Fluor und Zinn sind in zu geringer Menge vorha um in die Formel mit aufgenommen zu werden. scheint ihre Gegenwart zu beweisen, dass der Eukl: der Classe von Mineralien gehört, welche, wie Topas, malin etc. durch Einwirkung der flüchtigen Fluorüre Chlorüre auf krystallinische Gesteine entstanden sind

---

XVIII.

Beiträge zu Schweden's Mineralgeogra

C. W. Blomstrand theilt von einer Reise zwi Lund und Wexiö folgende Beobachtungen mit (*Oefve Akad. Förhand.* Jahrg. 1854. No. 9, p. 296):

Die herrschende Gebirgsart um Wexiö ist ein ı und grauer Granit, nur unmittelbar vor der Stadt ers sich von S. nach N. ein Höhenzug mit dem sogena Solberg als höchsten Gipfel, welcher meist ausschlie aus schwarzem Hornblendegestein besteht und nur ı geordnete Beimischungen von Feldspath und Quarz hält. In einer kleinen granitischen höchst feldspathre Aussonderung dieses Gesteins findet sich *Orthit* theil eingesprengt, theils dicht, theils gut krystallisirt. Stück davon von 3,77 spec. Gewicht analysirte der mit folgendem Resultat:

$\dddot{\mathrm{Si}}$	33,25
$\dddot{\mathrm{Al}}$	14,74
$\dddot{\mathrm{Ce}}$	14,51
$\dddot{\mathrm{Fe}}$	14,30
$\dot{\mathrm{Y}}$	0,69
$\dot{\mathrm{Ca}}$	12,04
$\dot{\mathrm{Mg}}$	0,74
$\dot{\mathrm{K}}$	0,29
$\dot{\mathrm{Na}}$	0,14
$\dot{\mathrm{Mn}}$	1,08
Wasser u. Verlust	8,22
	100,00

Neben Orthit findet sich Pistazit, so dass Ersterer gleichsam als Muttergestein für den Letzteren erscheint, indem von dem Orthit als Centrum der Pistazit strahlenförmig ausgeht. Der nahe Zusammenhang dieser beiden Mineralien leuchtet auch ein, wenn man Strecker's Formel als richtig annimmt, denn dann ist Orthit nichts anders als ein cerhaltiger Epidot.

Zwischen Kingsberg und dem Solberg findet sich in der grobkrystallinischen Hornblende ein blassgrünes Mineral, welches theils Klüfte ausfüllt, theils krystallinisch derb, strahlig und stänglig in die Hornblende eingebettet ist. Auf dem Bruch ist es glasglänzend, unvollkommen muschlig, vor dem Löthrohr leicht schmelzbar zu einem weissen Email, verhält sich überhaupt dem Prehnit sehr ähnlich. Sein spec. Gewicht ist 2,50, Härte = 7. Von Salzsäure wird es sowohl geglüht als ungeglüht nur unbedeutend angegriffen. Es wurde theils mit Kali-Natron im Schmelzen, theils durch Flusssäure aufgeschlossen, zur Bestimmung der Alkalien fällte man $\dot{Mg}$ und $\dddot{S}$ durch Baryt aus.

Das Mittel aus 5 Analysen ist:

		Sauerstoff.	
$\dddot{Si}$	56,00 mit	28,08	
$\overline{\dddot{Al}}$	22,45	10,49	
$\dot{Ca}$	7,79	2,21	
$\dot{Na}$	10,07	2,58	
$\dot{K}$	0,46	0,08	5,28
$\dot{Mg}$	0,36	0,14	
$\dot{Fe}$	1,01	0,22	
$\dot{Mn}$	0,18	0,05	
Glühverlust	1,04		
	99,36		

Verhältniss von $\dddot{Si} : \overline{\dddot{R}} : \dot{R}$

29,08 : 10,49 : 5,28

= 6 : 2 : 1

Daraus ergiebt sich die Formel:

$$3.\left\{\begin{matrix}\dot{C}a \\ \dot{N}a\end{matrix}\right\}\dddot{S}i + \dddot{A}l_2\dddot{S}i_2.$$

Der Verf. nennt dieses Mineral *Prehnitoid* wegen der grossen Aehnlichkeit in seinen äussern Eigenschaften mit dem Prehnit.

An der nördlichen Abdachung von Linderöds-Bergrücken, nicht weit vom Ulatutan zwischen Lund und Christianstadt findet sich theils lose, theils in festem Gestein in gut und vollständig ausgebildeten Krystallen ein violetter bis grauer *Labrador* von 2,68 spec. Gewicht und folgender Zusammensetzung im Mittel aus 3 Analysen:

		Sauerstoff.	
$\dddot{S}i$	53,82	mit 27,94	
$\dddot{A}l$	26,96	12,60	13,03
$\dddot{F}e$	1,43	0,43	
$\dot{C}a$	11,20	3,18	4,77
$\dot{M}g$	0,20	0,08	
$\dot{K}$	1,34	0,23	
$\dot{N}a$	5,00	1,28	
	99,95		

Diese Zahlen entsprechen einfach der Formel:

$$\left.\begin{matrix}\dot{C}a \\ \dot{N}a\end{matrix}\right\}\dddot{S}i + \dddot{A}l\dddot{S}i.$$

Der Verf. bezeichnet die Krystalle als triklinoëdrisch und giebt die gemessenen Winkel in der Abhandlung, auf welche wir hier verweisen.

XIX.
Schlackenanalysen.

Die Concordiahütte bei Coblenz verschmilzt Rotheisenstein mit ein wenig Spatheisenstein in Hohöfen mit Holzkohlenbetrieb und erzeugt strahliges weisses oder halbirtes Roheisen. Die Schlacke, die dabei fällt, bildet in grossen Kuchen erstarrt ein Gemenge von krystallisirten und krystallinischen Silicaten, von denen drei deutlich unterscheidbar sind. E. Althans hat zwei davon quantitativ untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, 348).

Vorherrschend ist ein graublau gefärbtes Silicat von feinkörnigem matten Bruch, schwer zersprengbar und mit schönen grünen, gelblich grünen bis strohgelben Krystallen (Dihexaëder oder sechsseitige Prismen) durchwebt. Zwischen diesen beiden tritt untergeordnet ein bläulich grünes bis dunkelgraublaues Silicat auf, welches krystallinisch blättrig und strahlig, hie und da kugelig strahlig zusammengehäuft ist. Letzteres findet sich auch auf der Saynerhütte, welche $^2/_3$ Spatheisenstein und $^1/_3$ Brauneisenstein in Coaksöfen verschmilzt, und zwar in rhomboëdrischen dünnen Täfelchen, wie Stilbit und Prehnit hahnenkammförmig aneinander gereiht. Schnabel hat auch dieses Silicat untersucht und ist zu demselben Resultat wie der Verf. gekommen, nur enthielt seine Schlacke mehr Manganoxydul. Das Silicat in sechsseitigen Prismen traf Schnabel ebenfalls auf der Saynerhütte und fand für dasselbe die Zusammensetzung des Polyliths, übereinstimmend mit dem Verf.

Der Verf. analysirte das grünlich graue strahlige und das blaue steinige Silicat und zwar folgendermassen: Die geschlämmte Substanz wurde geglüht, in concentrirter Salzsäure digerirt, worin sie sich völlig zersetzt, und die Kieselerde wie gewöhnlich abgeschieden. Die salzsaure Lösung wurde mittelst Ammoniak und Oxalsäure zugleich von $\ddot{\bar{A}}l$, $\ddot{\bar{F}}e$, $\dot{M}n$ und $\dot{C}a$ befreit, was jedoch für $\dot{M}n$ nur theilweis gelang. Die ausgefällten Metalloxyde wurden stark geglüht, mit $NH_4\ddot{C}$ befeuchtet, getrocknet und mit

festem kohlensauren Ammoniak nochmals schwach geglüht, um später die $\dot{Ca}$ als $\dot{Ca}\ddot{C}$ in Rechnung zu bringen. Aus dem Gemenge wurde $\dddot{\bar{Al}}$ mit Kalilauge und $\dot{Ca}\ddot{C}$ mit Essigsäure ausgezogen, der Rückstand ($\dddot{\bar{Fe}}$ und $\dot{Mn}\dddot{\bar{Mn}}$) mit Salzsäure gelöst und das Eisen durch Titriren mit $\dot{K}\dddot{\bar{Mn}}$ ermittelt. So ergab sich $\dot{Ca}\ddot{C}$ und $\dot{Mn}\dddot{\bar{Mn}}$ aus der Differenz.

Das Filtrat von der Fällung mit Oxalsäure und Ammoniak wurde zur Trockne gedampft, schwach geglüht, mit Quecksilberoxyd und Wasser zerrührt und geglüht. Es blieb eine durch etwas $\dot{Mn}\dddot{\bar{Mn}}$ braun gefärbte Masse, aus welcher durch Wasser NaCl und KCl ausgezogen wurden, die man durch Platinchlorid trennte, ohne das Natron direct zu bestimmen, während $\dot{Mg}$ und das beigemengte $\dot{Mn}\dddot{\bar{Mn}}$ nach dem Wägen mit Essigsäure behandelt und aus dem Gewichtsverlust, den $\dot{Mn}\dddot{\bar{Mn}}$ erlitten, die $\dot{Mg}$ berechnet wurde.

Das Resultat der Analysen ist in nachstehender Tabelle zusammengestellt, A. die grünlich graue, B. die blaue steinige Schlacke:

	A.	Sauerstoff.	B.	Sauerstoff.
$\dddot{Si}$	47,55	25,20	48,1	25,4
$\dddot{\bar{Al}}$	3,65	1,73	10,4	4,90
$\dot{Fe}$	0,14	0,03	Spur	
$\dot{Mn}$	8,35	1,89	3,9	0,88
$\dot{Ca}$	36,05	10,30	31,5	9,00
$\dot{Mg}$	1,06	0,42	1,0	0,40
$\dot{K}$	1,02	0,17	2,8	0,47
$\dot{Na}$	0,38	0,10	1,8	0,46
Verlust	1,50			

Nimmt man $\dddot{\bar{Al}}$ als vertretend die $\dddot{Si}$, so bekommt man für A. die Formel der Augitfamilie $\dot{R}_3\dddot{Si}_2$ und zwar $\left.\begin{matrix}\dot{Ca}\\ \dot{Mn}\end{matrix}\right\}_3\dddot{Si}_2$, entsprechend dem Bustamit und Jeffersonit; B. ist dagegen eine Verbindung von $\dot{R}_3\dddot{Si}_2 + 6\dot{R}\dddot{Si}$, oder wenn man $\dddot{\bar{Al}}$ als Basis betrachtet und das Verhältniss $\dot{R} : \dddot{\bar{Al}} : \dddot{Si}$

6,88 : 3 : 15,6 = 6 : 3 : 15 nimmt, ein Silicat von der Zusammensetzung $2\dot{R}_3\dddot{Si}_2 + \dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}$.

Bödeker, welcher sich nicht für die Ersetzung der Kieselsäure durch Thonerde entscheidet, stellt für die verschiedenen Schlacken, die unter einander sehr ähnlich und von **Althans** für identisch genommen sind, so wie für die von **Hausmann** beschriebene Kupferschlacke von Fahlun folgende Formeln auf:

Althans' graugrünes strahliges	Silicat	$45\dot{R}_3\dddot{Si}_2 + 2\dddot{\bar{Al}}_3\dddot{Si}_2$.
Hausmann's	„	$45\dot{R}_3\dddot{Si}_2 + 3\dddot{\bar{Al}}_3\dddot{Si}_2$.
Schnabel's	„	$45\dot{R}_3\dddot{Si}_2 + 5\dddot{\bar{Al}}_3\dddot{Si}_2$.
Althans' blaues	„	$45\dot{R}_3\dddot{Si}_2 + 7\dddot{\bar{Al}}_3\dddot{Si}_2$.

XX.

Ueber Verhalten der Silicate und Löslichkeit der Kieselsäure.

Um eine Einsicht in die Zersetzung der feldspathhaltigen Gesteine und die Form, unter welcher Kieselsäure löslich ist, zu erlangen, hat C. **Struckmann** (Ann d. Chem. u. Pharm. XCIV, p. 337) eine Reihe Versuche angestellt, welche mit frühern Angaben über denselben Gegenstand nicht übereinstimmen, aber auch ihrerseits Widerspruch erfahren haben, wie wir später anführen werden.

Der Verf. bereitete sich durch Zusammenschmelzen von Quarzsand mit kohlensaurem Kali-Natron ein in Wasser leicht lösliches Silicat mit einem nicht unbedeutenden Ueberschuss an kohlensaurem Alkali. Die verdünnte Lösung desselben wurde mehre Tage lang mit Kohlensäure behandelt, bis endlich das ganze Gefäss mit gallertartiger Kieselsäure erfüllt war und keine Ausscheidung von Säure mehr stattfand. Das Filtrat, nochmals mit Kohlensäure behandelt, liess einige Flocken von Kieselerde fallen und das Filtrat von diesen schied bei Uebersättigung mit Salz-

säure keine Kieselsäure weiter aus, hinterliess aber beim Verdunsten auf 100 Grm. Flüssigkeit 0,0306 = $^1/_{32}$ p. C. Kieselerde. Diese Versuche beweisen also, dass alkalische Silicate durch Kohlensäure unter Ausscheidung von Kieselsäure zerlegt werden, wenn das Alkali zweifach kohlensauer geworden ist und dass dann noch etwas Kieselsäure, höchst wahrscheinlich als freie, gelöst bleibt. Die Angaben G. Bischof's (Lehrb. d. Geologie I, 2, p. 824) sind hiermit ganz unvereinbar und erklären sich allenfalls, wenn man annimmt, dass Bischof nicht lange genug Kohlensäure durchgeleitet hatte. Daraus folgt aber auch die Ungültigkeit der Schlussfolgerungen Bischof's, nach denen neben alkalischen Carbonaten oder Bicarbonaten noch alkalische Silicate in Gewässern vorhanden sein können, die selbst mit Kohlensäure gesättigt sind. Vielmehr muss man annehmen, dass die von sich zersetzenden Feldspathen abfliessenden kohlensäurehaltigen Gewässer Carbonate und freie Kieselsäure enthalten, während die süssen Gewässer Carbonate und alkalische Silicate gelöst enthalten können.

Die auf die oben angeführte Weise aus ihrer Lösung gefällte Kieselerde wurde mit kalter verdünnter Salzsäure längere Zeit behandelt und mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Trübung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul mehr zeigte und dann auf ihre Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln geprüft. Die Resultate waren folgende, indem die Kieselsäure jedesmal längere Zeit in der Kälte mit dem Lösungsmittel häufig umgeschüttelt war:

Reines Wasser löste etwa $^1/_{48}$ p. C.

Kohlensäurehaltiges Wasser löste etwa $^1/_{74}$ p. C. Das Wasser war 6 Tage lang mit der Kieselsäure in Berührung und wurde in dieser Zeit $13^1/_2$ Stunden lang mit Kohlensäure behandelt.

Verdünnte Salzsäure von 1,088 spec. Gewicht löste in 11 Tagen $^1/_{59}$ p. C. Beim langsamen Verdunsten der Lösung setzte sich die Kieselerde in büschelförmigen Krystallnadeln an die Wände der Schale, wie schon Doveri gleichfalls beobachtete.

Kohlensaures Ammoniak löste $^1/_{50}$ p. C. $\dddot{Si}$, wenn die *Lösung* 5 p. C. anderthalb-kohlensaures Ammoniak ent-

hielt, und $^1/_{16}$ p. C. $\dddot{Si}$, wenn die Lösung nur $^1/_{10}$ p. C. anderthalb - kohlens. Ammoniak enthielt. Der Verf. vermuthet, dass im letztern Fall ein Theil der Kieselsäure sich mit einem Theil Ammoniak verbunden habe, weil die Lösung, an der Luft stehend, bald wieder Kieselsäure fallen liess, indem das Ammoniak doppelt - kohlensauer wurde.

Ammoniakflüssigkeit mit 19,2 p. C. trocknem NH_3 löste in verschlossenem Gefäss $^1/_{14}$ p. C. $\dddot{Si}$, Ammoniakflüssigkeit mit 1,6 p. C. NH_3 löste $^1/_{10}$ p. C. $\dddot{Si}$. Auch hieraus schliesst der Verf., dass sich kieselsaures Ammoniak gebildet habe. Um sich darüber zu vergewissern, stellte er noch folgende Versuche an:

1. Die Lösung des Kali-Natronsilicats wurde mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, die ausgeschiedene Kieselerde vollständig ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr Quecksilberchloridlösung trübte und nach einigem Trocknen an der Luft auf Ammoniak geprüft. Beim Kochen mit Natronlauge entwickelte selbst nach 9 Tagen noch die Kieselerde Ammoniak, durch einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab erkennbar. Die lufttrockne $\dddot{Si}$ enthielt so viel NH_3, dass man daraus 3,1 p. C. $\dot{N}H_4\dddot{Si}$ berechnen konnte.

2. Eine auf analoge Art, jedoch mittelst Salmiaklösung, ausgefällte und etwas abgetrocknete Kieselsäure zeigte kurz nach der Darstellung eben so deutliche Merkmale von der Anwesenheit des Ammoniaks, nach 9 Tagen aber geringere, und nach 4 Wochen nur noch so viel, dass sich 1,46 p. C. $\dot{N}H_4\dddot{Si}$ berechnen liessen. Daraus schliesst der Verf., dass gelatinöse Kieselsäure Ammoniak chemisch binde und beim Trocknen sich die Verbindung allmählich zersetze.

Ueber Kieselsäurehydrat und kieselsaures Ammoniak.

Gegen die eben angeführten Schlussfolgerungen bemerkt Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, pag. 373), dass Ammoniak und kohlensaures Ammoniak die Löslichkeit der Kieselsäure *in* Wasser nicht erhöhen, sondern

vermindern, und dass wohl von einer Anziehung der Kieselerde zum Ammoniak die Rede sein könne, wie dies auch bei der Kohle, Thonerde, Magnesia, dem Eisenoxyd u. a. der Fall ist, aber nicht von einer chemischen Verbindung, d. h. in stets unveränderlichen stöchiometrischen Verhältnissen.

Dass die Löslichkeit der Kieselsäure durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak abnehme, lehren einfache Versuche: Versetzt man eine mit Wasser so weit verdünnte Wasserglaslösung, dass sie mit Säuren neutralisirt klar bleibt, mit ein Paar Tropfen kohlensauren Ammoniaks, so opalisirt sie bald und nach einiger Zeit gerinnt sie gallertartig. Verdünnt man die erwähnte Wasserglaslösung mit dem doppelten Volum Wasser, so zeigt sie mit wenigen Tropfen kohlensaurer Ammoniaklösung noch Opalisiren und mit $^1/_8$ ihres Volums concentrirter kohlensaurer Ammoniaklösung Gelatiniren.

Noch unlöslicher als in kohlensaurem Ammoniak ist die Kieselerde in Salmiaklösung, denn aus einer Wasserglaslösung, die durch kohlensaures Ammoniak nicht mehr getrübt wird, fällt Salmiaklösung weisse flockige, nicht gallertartige, Kieselsäure. Die durch kohlensaures Ammoniak gefällte Kieselerde ist stets gallertartig durchscheinend und lässt sich schwieriger auswaschen, als die durch Salmiaklösung gefällte.

Auf beide Arten dargestellte Kieselsäure hält, wie Struckmann beobachtet hat, stets Ammoniak zurück. Wenn man aber die durch Salmiaklösung ausgeschiedene Säure so lange auswäscht, bis eine beträchtliche Menge des Waschwassers nicht mehr auf Quecksilberchloridlösung reagirt, so entwickelt dann auch die Kieselerde mit Kalkhydrat kein Ammoniak mehr. Es trennt sich also eben so beim Auswaschen mit Wasser wie beim Trocknen an der Luft das Ammoniak von der Kieselsäure.

Was die grössere oder geringere Löslichkeit der Kieselsäure in Wasser betrifft, so fand sie Liebig wesentlich davon abhängig, ob bei der Ausscheidung derselben aus einem Silicat hinreichend Wasser zu ihrer Lösung vorhanden war oder nicht. Die gallertartige Kieselsäure löst

sich, mit Wasser behandelt, nicht so reichlich, als die, welche im Ausscheidungsmoment hinreichende Wassermenge zu ihrer Lösung vorfindet. Verdünnt man eine Lösung von kieselsaurem Alkali so weit, dass bei ihrer Neutralisirung mit Säure sich nicht mehr Kieselerde ausscheidet und sie tagelang klar bleibt, so kann sie selbst bei einem kleinen Ueberschuss an Salzsäure bis zu $^{1}/_{500}$ Kieselsäure gelöst behalten.

In der Entstehung von Doppelsilicaten mit Thonerde und Ammoniak hat Way (*Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England Tom. XIII., I,* 124.) die Erklärung der Thatsache gesucht, dass thonhaltige Erde Ammoniak bindet. Liebig hat sich durch Wiederholung der Versuche Way's mit einem Kalkboden aus der Umgebung Münchens überzeugt, dass jener Boden, der nur geringe Mengen Thon, Sand und organische Stoffe enthielt, in der That aus ammoniakhaltigem Wasser Ammoniak aufnahm, und zwar gaben die 45 C. C. Wasser des ersten Aufgusses 90,4 p. C., die 50 C. C. des zweiten Aufgusses 51,3 p. C. und die 295 C. C. des zehnten Aufgusses noch 4,6 p. C. Ammoniak ab. Das Wasser enthielt $^{1}/_{2}$ p. C. Ammoniak. Die Thatsache, dass ein thonarmer Boden dem Wasser Ammoniak entziehen kann, ist bemerkenswerth, sie erklärt, warum in den Drainwässern fast nie Spuren von Ammoniak gefunden werden und widerlegt die Annahme, dass die thonhaltige Ackererde durch Auswaschen ihres Ammoniakgehalts beraubt werde.

Die Erklärung aber, welche Way von dem Grund dieser Erscheinung gegeben, ist unhaltbar und verwickelt sich in ihren eigenen Widersprüchen. Man bedarf nicht des von Way supponirten, in jeder Ackererde enthaltenen Thonerde-Kalk-Silicats, welches durch Ammoniak unter Eliminirung des Kalks zerlegt werde, indem Ammoniak an dessen Stelle trete. Die Versuche, welche Way angestellt, erstrecken sich auf manches Andere, aber nicht darauf, die Anwesenheit der von ihm künstlich dargestellten Thonerde-Kalk- und Kali-Silicate in der Ackererde und deren Fähigkeit, aus Ammoniaksalzen das Ammoniak unter Entstehung ammoniakalischer *Doppelsilicate* zu binden, nachzuweisen.

Eben so auffallend ist seine Hypothese, dass gerade sein Ammoniak-Doppelsilicat es sei, welches den Pflanzen das ihnen nöthige Ammoniak darbiete, da die Löslichkeit dieses Doppelsilicats viel geringer ist, als die des Schwerspaths.

XXI.

Ueber die Zersetzung unlöslicher und sehr schwer-löslicher Salze vermittelst der kohlensauren Akalien.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Akad.)

Der Verfasser hatte früher gezeigt, auf welche Weise sich die schwefelsaure Baryterde, die schwefelsaure Strontianerde, und die schwefelsaure Kalkerde gegen kohlensaure Alkalien verhalten. Das *schwefelsaure Bleioxyd* ist in dieser Hinsicht den beiden letzten Salzen ähnlich, denn schon bei gewöhnlicher Temperatur wird es durch Lösungen von einfach- und von zweifach-kohlensauren Alkalien vollständig zersetzt und in kohlensaures Bleioxyd verwandelt. Die Lösungen der einfach-kohlensauren Alkalien, nicht aber die der zweifach-kohlensauren Alkalien lösen dabei etwas Bleioxyd auf. Durch die Lösung letzterer kann man daher das schwefelsaure Bleioxyd quantitativ von der schwefelsauren Baryterde trennen; namentlich gelingt dies durch eine Lösung des käuflichen kohlensauren Ammoniaks, welche immer Bicarbonat enthält.

Kohlensaures Bleioxyd wird weder bei gewöhnlicher Temperatur noch durchs Kochen durch Lösungen schwefelsaurer Alkalien in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt.

Die *chromsaure Baryterde* verhält sich gegen Lösungen kohlensaurer Alkalien mehr der schwefelsauren Baryterde ähnlich, obgleich sie in mancher Hinsicht in

ihrem Verhalten gegen jene von ihr abweicht. Denn schon bei gewöhnlicher Temperatur wird sie durch neutrale kohlensaure Alkalien zersetzt. Giesst man darauf die gelbe Flüssigkeit ab, ersetzt sie durch eine neue Lösung von kohlensaurem Alkali, und wiederholt diese Operation mehrere Male, so kann eine gänzliche Zersetzung bewirkt und die chromsaure Baryterde endlich vollständig in kohlensaure Baryterde verwandelt werden. Weit leichter und sehr schnell gelingt dies, wenn ein Ueberschuss von einer Lösung des kohlensauren Alkalis kochend angewandt wird. Werden gleiche Atomgewichte von chromsaurer Baryterde und von kohlensaurem Natron mit Wasser gekocht, so werden von 7 Atomen ersterer 1 zersetzt; werden dieselben aber zusammengeschmolzen, und die geschmolzene Masse mit Wasser von der gewöhnlichen Temperatur behandelt, so wird nur 1 Atom der chromsauren Baryterde von 21 zersetzt, was auffallend ist.

Die Zersetzung der chromsauren Baryterde durch Lösungen kohlensaurer Alkalien wird vollständig verhindert, wenn zu letzteren eine hinreichende Menge von neutralem chromsauren Alkali hinzugefügt wird. Auch durchs Kochen wird dann nicht die kleinste Menge von kohlensaurer Baryterde erzeugt.

Dagegen verwandelt sich kohlensaure Baryterde ganz vollständig in chromsaure Baryterde, wenn sie mit einer hinreichenden Menge einer Lösung von neutralem chromsauren Alkali behandelt wird.

Selensaure Baryterde wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Lösung von kohlensaurem Alkali leicht und vollständig zersetzt. Sie unterscheidet sich dadurch wesentlich von der schwefelsauren Baryterde. — Der Verf. hat sich indessen überzeugt, dass die selensaure Baryterde nicht vollständig unauflöslich im Wasser ist, wodurch sich dieses Verhalten derselben gegen kohlensaure Alkalien erklären lässt.

Wie die chromsaure Baryterde, so wird die *oxalsaure Kalkerde* durch Lösungen kohlensaurer Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Man muss indessen die Flüssigkeit vom Ungelösten oft abgiessen, und durch eine

neue Lösung von kohlensaurem Alkali ersetzen, wenn eine vollständige Zersetzung erfolgen soll. Sehr schnell wird dieselbe indessen bewirkt, wenn die oxalsaure Kalkerde mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali gekocht wird. Sie wird aber vollständig verhindert, wenn die oxalsaure Kalkerde mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, zu welchem eine hinreichende Menge von neutralem oxalsauren Kali hinzugefügt worden war, bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur behandelt wird.

Werden gleiche Atomgewichte von oxalsaurer Kalkerde und von kohlensaurem Kali mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, so werden von 17 Atomen der Ersteren nur zwei zerlegt; kocht man aber das Ganze, so werden von 8 Atomen der oxalsauren Kalkerde 5 zersetzt und in kohlensaure Kalkerde verwandelt.

Wird kohlensaure Kalkerde mit einer Lösung von neutralem oxalsauren Kali bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, so wird sie zum Theil in oxalsaure Kalkerde verwandelt; kocht man sie damit, so erzeugt sich oxalsaure Kalkerde schneller, doch scheint es nicht möglich zu sein, die ganze Menge der kohlensauren Kalkerde leicht und vollständig in oxalsaure zu verwandeln, wenn man oft die Flüssigkeit abgiesst und durch eine neue Menge einer Lösung von oxalsaurem Kali ersetzt.

Das *oxalsaure Bleioxyd* wird schon vollständig bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Lösung von kohlensaurem Alkali zersetzt und in kohlensaures Bleioxyd verwandelt, von welchem sich indessen eine geringe Menge in der alkalischen Flüssigkeit auflöst.

Der Verf. zieht aus diesen und den früher erwähnten freilich nicht zahlreichen Beispielen über die Zersetzung unlöslicher und sehr schwer-löslicher Salze durch lösliche die Schlüsse, dass, wenn die Zersetzungen den gewöhnlich angenommenen Verwandtschaftsgesetzen nicht entsprechen, dies darin hauptsächlich seinen Grund hat, dass das gebildete Salz auf das erzeugte unlösliche ein Zersetzungsvermögen auszuüben im Stande ist, und dadurch die gänzliche Zersetzung hemmt, welches Hemmniss nur dadurch aufgehoben werden kann, dass man die Lösung des entstande-

den löslichen Salzes entfernt und durch eine neue Lösung des zersetzenden Salzes ersetzt. Wo keine solche zersetzende Wirkung des entstandenen löslichen Salzes auf das gebildete unlösliche statt findet, erfolgt auch die Zersetzung mehr den gewöhnlichen Verwandtschaftsgesetzen gemäss. Da kohlensaures Alkali schwefelsaure Baryterde eben so zersetzt, wie schwefelsaures Alkali die kohlensaure Baryterde, so kann durch gleiche Atomgewichte von kohlensaurem Alkali und von schwefelsaurer Baryterde, und durch gleiche Atomgewichte von schwefelsaurem Alkali und von kohlensaurer Baryterde nur eine sehr unvollständige Zersetzung entstehen. Da aber wohl kohlensaures Alkali die schwefelsaure Strontianerde zersetzen kann, nicht aber schwefelsaures Alkali die kohlensaure Strontianerde, so erfolgt im ersteren Falle eine schon ziemlich vollständige Zersetzung, wenn gleiche Atomgewichte beider Salze angewandt werden. Aus demselben Grunde findet eine beinahe vollständige Zersetzung auch bei gleichen Atomgewichten von kohlensaurem Alkali und von schwefelsaurer Kalkerde, so wie vom schwefelsauren Bleioxyd statt.

Dass in diesen Fällen die entstandenen Verbindungen der Kohlensäure mit der Strontianerde, mit der Kalkerde und mit dem Bleioxyd durch das erzeugte schwefelsaure Alkali nicht zersetzt werden, hängt mit der wenn auch nur geringen Löslichkeit der schwefelsauren Strontianerde, der schwefelsauren Kalkerde und des schwefelsauren Bleioxyds zusammen. Denn so wie die geringsten Mengen dieser schwefelsauren Verbindungen sich bilden und in der Flüssigkeit sich lösen würden, könnten sie nicht der zersetzenden Wirkung des gleichzeitig gebildeten kohlensauren Alkalis widerstehen.

Wenn nun aber auch bei der Zersetzung ganz unlöslicher Salze, z. B. der schwefelsauren Baryterde, durch lösliche, z. B. durch kohlensaure Alkalien, die Zersetzung hauptsächlich durch die entgegengesetzte Wirkung des entstandenen löslichen Salzes auf das gebildete unlösliche gehemmt wird, so ist diese Hemmung wohl die hauptsächlichste, kann aber nicht die alleinige sein. Der Verf. hielt früher bei *der Zersetzung* der schwefelsauren Baryterde

neue Lösung von kohlensaurem Alkali ersetzen, wenn eine vollständige Zersetzung erfolgen soll. Sehr schnell wird dieselbe indessen bewirkt, wenn die oxalsaure Kalkerde mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali gekocht wird. Sie wird aber vollständig verhindert, wenn die oxalsaure Kalkerde mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, zu welchem eine hinreichende Menge von neutralem oxalsauren Kali hinzugefügt worden war, bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur behandelt wird.

Werden gleiche Atomgewichte von oxalsaurer Kalkerde und von kohlensaurem Kali mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, so werden von 17 Atomen der Ersteren nur zwei zerlegt; kocht man aber das Ganze, so werden von 8 Atomen der oxalsauren Kalkerde 5 zersetzt und in kohlensaure Kalkerde verwandelt.

Wird kohlensaure Kalkerde mit einer Lösung von neutralem oxalsauren Kali bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, so wird sie zum Theil in oxalsaure Kalkerde verwandelt; kocht man sie damit, so erzeugt sich oxalsaure Kalkerde schneller, doch scheint es nicht möglich zu sein, die ganze Menge der kohlensauren Kalkerde leicht und vollständig in oxalsaure zu verwandeln, wenn man oft die Flüssigkeit abgiesst und durch eine neue Menge einer Lösung von oxalsaurem Kali ersetzt.

Das *oxalsaure Bleioxyd* wird schon vollständig bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Lösung von kohlensaurem Alkali zersetzt und in kohlensaures Bleioxyd verwandelt, von welchem sich indessen eine geringe Menge in der alkalischen Flüssigkeit auflöst.

Der Verf. zieht aus diesen und den früher erwähnten freilich nicht zahlreichen Beispielen über die Zersetzung unlöslicher und sehr schwer-löslicher Salze durch lösliche die Schlüsse, dass, wenn die Zersetzungen den gewöhnlich angenommenen Verwandtschaftsgesetzen nicht entsprechen, dies darin hauptsächlich seinen Grund hat, dass das gebildete Salz auf das erzeugte unlösliche ein Zersetzungsvermögen auszuüben im Stande ist, und dadurch die gänzliche Zersetzung hemmt, welches Hemmniss nur dadurch aufgehoben werden kann, dass man die Lösung des entstande-

nen löslichen Salzes entfernt und durch eine neue Lösung des zersetzenden Salzes ersetzt. Wo keine solche zersetzende Wirkung des entstandenen löslichen Salzes auf das gebildete unlösliche statt findet, erfolgt auch die Zersetzung mehr den gewöhnlichen Verwandtschaftsgesetzen gemäss. Da kohlensaures Alkali schwefelsaure Baryterde eben so zersetzt, wie schwefelsaures Alkali die kohlensaure Baryterde, so kann durch gleiche Atomgewichte von kohlensaurem Alkali und von schwefelsaurer Baryterde, und durch gleiche Atomgewichte von schwefelsaurem Alkali und von kohlensaurer Baryterde nur eine sehr unvollständige Zersetzung entstehen. Da aber wohl kohlensaures Alkali die schwefelsaure Strontianerde zersetzen kann, nicht aber schwefelsaures Alkali die kohlensaure Strontianerde, so erfolgt im ersteren Falle eine schon ziemlich vollständige Zersetzung, wenn gleiche Atomgewichte beider Salze angewandt werden. Aus demselben Grunde findet eine beinahe vollständige Zersetzung auch bei gleichen Atomgewichten von kohlensaurem Alkali und von schwefelsaurer Kalkerde, so wie vom schwefelsauren Bleioxyd statt.

Dass in diesen Fällen die entstandenen Verbindungen der Kohlensäure mit der Strontianerde, mit der Kalkerde und mit dem Bleioxyd durch das erzeugte schwefelsaure Alkali nicht zersetzt werden, hängt mit der wenn auch nur geringen Löslichkeit der schwefelsauren Strontianerde, der schwefelsauren Kalkerde und des schwefelsauren Bleioxyds zusammen. Denn so wie die geringsten Mengen dieser schwefelsauren Verbindungen sich bilden und in der Flüssigkeit sich lösen würden, könnten sie nicht der zersetzenden Wirkung des gleichzeitig gebildeten kohlensauren Alkalis widerstehen.

Wenn nun aber auch bei der Zersetzung ganz unlöslicher Salze, z. B. der schwefelsauren Baryterde, durch lösliche, z. B. durch kohlensaure Alkalien, die Zersetzung hauptsächlich durch die entgegengesetzte Wirkung des entstandenen löslichen Salzes auf das gebildete unlösliche gehemmt wird, so ist diese Hemmung wohl die hauptsächlichste, kann aber nicht die alleinige sein. Der Verf. hielt früher bei *der Zersetzung* der schwefelsauren Baryterde

durch kohlensaures Alkali die Verwandtschaft des löslichen schwefelsauren Alkalis zur noch nicht zersetzten schwefelsauren Baryterde für das wichtigste Hinderniss der gänzlichen Zersetzung. Wenn diese Verwandtschaft unstreitig auch störend einwirkt, so kann sie wohl desshalb nicht das Haupthinderniss sein, weil auch eine ähnliche Verwandtschaft zwischen schwefelsaurem Alkali und der schwefelsauren Kalkerde und der schwefelsauren Strontianerde statt findet. Die Verbindungen dieser beiden Salze mit schwefelsaurem Kali kennen wir sogar im krystallinischen und krystallisirten Zustande, während uns eine Verbindung von schwefelsaurem Alkali und schwefelsaurer Baryterde im festen Zustande noch unbekannt ist, dieselbe sich also schwieriger bilden und leichter durch Wasser zersetzt werden muss, als jene. Aber die Verwandtschaft des schwefelsauren Alkalis zur schwefelsauren Strontianerde und zur schwefelsauren Kalkerde wirkt weniger störend bei der Zersetzung derselben durch kohlensaures Alkali, kann überhaupt nur bemerkt werden, wenn gleiche Atomgewichte beider Salze angewandt werden, und wird leicht überwunden, wenn eine nur geringe Menge von kohlensaurem Alkali im Uebermaass hinzugefügt wird. Aus den früheren Untersuchungen ergiebt sich, dass bei der Zersetzung der schwefelsauren Baryterde vermittelst kohlensaurer Alkalien bei verschiedenen Temperaturen, beim Kochen mit Wasser oder durchs Schmelzen sehr verschiedene Resultate erhalten werden können.

Wie sich gegen kohlensaure Alkalien die schwefelsaure Baryterde verhält, so verhalten sich in der meisten Hinsicht ähnlich die chromsaure Baryterde und die oxalsaure Kalkerde, Salze, welche wir für unlöslich im Wasser halten, und welche gerade wegen dieser ihrer Unlöslichkeit der Zersetzung durch ein gleiches Atomgewicht des kohlensauren Alkalis widerstehen. Und hierin besteht gerade der Unterschied zwischen diesen unlöslichen und den nur schwer löslichen Salzen; letztere werden dnrch ein gleiches Atomgewicht des kohlensauren Alkalis fast, wenn auch nicht ganz vollständig zersetzt, aber ein nur kleines Ueber-

maass des kohlensauren Alkalis würde die gänzliche Zersetzung bedingen.

Nicht alle unlöslichen Salze indessen verhalten sich gegen die Lösungen der kohlensauren Alkalien wie die schwefelsaure Baryterde, die chromsaure Baryterde und die oxalsaure Kalkerde. Es sind namentlich viele unlösliche phosphorsaure Salze, welche der vollständigen Zersetzung durch kohlensaure Alkalien mit grosser Hartnäckigkeit widerstehen, wenn das Verfahren auf sie angewandt wird, durch welches bei der schwefelsauren und chromsauren Baryterde, so wie bei der oxalsauren Kalkerde die gänzliche Zersetzung leicht gelingt.

XXII.
Ueber eine neue und vortheilhafte Darstellung des metallischen Aluminiums.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Akad.)

Nach der Entdeckung des Aluminiums durch Wöhler hat uns in neuerer Zeit Déville die Darstellung desselben in grösseren zusammenhängenden Massen gelehrt, in welchen dieses Metall Eigenschaften zeigt, welche wir an dem mehr pulverförmigen Metall, wie man es nach der Wöhlerschen Darstellungsart erhielt (?), nicht wahrgenommen hatten. Während es nämlich in diesem Zustande bis zum Glühen erhitzt mit grossem Glanze zu weisser Thonerde verbrennt, kann es in zusammengeschmolzenen Kugeln bis zur Rothgluht gebracht werden, ohne sich merklich zu oxydiren.

Nach der Bekanntmachung der Abhandlung von Déville suchte auch der Verfasser das Aluminium aus dem Chloraluminium-*Natrium* darzustellen. Er befolgte nicht

genau dessen Vorschriften, aber sowohl er, als auch Hr. Rammelsberg, der genau darnach arbeitete, erhielten eine nur unbedeutende Ausbeute, und es scheint sehr viel Uebung, Zeit, Mühe und Kosten erforderlich zu sein, um hinreichende Mengen des merkwürdigen Metalls darzustellen.

Die Anwendung des Chloraluminiums und seiner Verbindungen mit den alkalischen Chlormetallen ist besonders auch deshalb unangenehm, weil sie so leicht Feuchtigkeit anziehen. Der Verfasser dachte daher schon früh daran, das Fluoraluminium oder vielmehr dessen Verbindungen mit alkalischen Fluormetallen anzuwenden. Eine Verbindung dieser Art, Fluoraluminium mit Fluornatrium findet sich in der Natur als Kryolith. Da derselbe mit Leichtigkeit zum feinsten Pulver gebracht werden kann, wasserfrei ist, und keine Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, so bietet er ausserordentliche Vortheile gegen die Anwendung des Chloraluminium-Natriums bei der Darstellung des Aluminiums dar.

In der That stellte der Verfasser schon im vergangenen Winter Aluminium vermittelst Natriums aus dem Kryolith dar; die Seltenheit des Minerals indessen hielt ihn ab, die Versuche fortzusetzen.

Er nahm dieselben erst wieder vor ganz kurzer Zeit auf, als er durch Hr. Krantz in Bonn eine beträchtliche Menge des reinsten Kryoliths zu einem sehr wohlfeilen Preise erhielt. Besonders aber wurde sein Eifer durch den unerwarteten Umstand belebt, dass er erfuhr, der Kryolith sei hier in Berlin zu unglaublich billigen Preisen im Handel zu erhalten.

Schon Herr Krantz hatte dem Verfasser mitgetheilt, dass er gehört habe, der Kryolith käme in Massen im Handel vor; er hätte indessen nicht erfahren können, wo? Kurze Zeit darauf übergab Hr. Rüdel, der Vorsteher der hiesigen chemischen Fabrik des Herrn Kunheim vor dem Halle'schen Thore, dem Verf. eine Probe eines weissen, groben Pulvers, von dem unter dem Namen *Mineralsoda* grosse Quantitäten zu dem Preise von *drei Thalern pr. Cour. für den Centner* aus Grönland über Kopenhagen nach Stettin

versandt worden waren. Es waren davon hiesigen Seifensiedern Proben von 40 Pfund mitgetheilt worden; man hatte in der That vermittelst gebrannten Kalks daraus eine Natronlauge bereitet, die wahrscheinlich gerade wegen ihres Thonerdegehalts sich vortrefflich zur Bereitung von mancher Seife eignete.

Der Verf. erkannte dieses Pulver für Kryolith von derselben Reinheit, wie die Stücke, welche er durch Herrn Krantz erhalten hatte, und benutzte es sogleich, um unter Mithülfe des Herrn Weber daraus das Aluminium darzustellen. Er bediente sich dazu kleiner dünner gusseiserner Tiegel, in welchen das feine Pulver des Kryoliths mit Natrium geschichtet und mit einer Lage von Chlorkalium bedeckt, zur starken Rothgluth gebracht wurde. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Tiegels mit Wasser behandelt, wodurch nur eine höchst geringe, bisweilen kaum merkliche Gasentwicklung stattfand. Die geringe Menge des entweichenden Wasserstoffgases hat denselben unangenehmen Geruch, welchen das bei der Auflösung des Roheisens in Chlorwasserstoffsäure sich entwickelnde Gas besitzt. Der Kohlegehalt rührt nur von der höchst geringen Menge des Steinöls her, welches dem Natrium auch nach dem Abtrocknen noch anhängt. Durch die Schwerlöslichkeit des Fluornatriums erweicht die Masse nur langsam. Nach 12 Stunden indessen kann man die ungelösten Klumpen mit einem Pistill in einem Porcellanmörser zerdrücken. Man findet dann nebst kleinern auch grössere Kugeln von Aluminium von 0,3 bis 0,4 Grm. Gewicht, welche man absondert; die kleineren Kugeln können von der zugleich gebildeten Thonerde nicht durch Schlämmen getrennt werden, weil diese schwerer als jene sind. Das Ganze behandelt man darauf mit verdünnter Salpetersäure, wodurch zwar die geglühte Thonerde nicht gelöst wird, aber die Kugeln des Aluminiums dadurch erst ihren metallischen Glanz erhalten. Man trocknet sie, und nach dem Trocknen trennt man die feine Thonerde durch Reiben auf seidenem Musselin von den kleinen Metallkugrln, welche auf dem Zeuge zurückbleiben.

Die kleinen Kugeln des Aluminiums können in einem

bedeckten kleinen Porcellantiegel unter einer Decke von Chlorkalium zusammengeschmolzen werden. Sie ohne ein Flussmittel durchs Schmelzen zu vereinigen, gelingt nicht. Man kann die kleinen Kugeln nicht wie kleine Silberkugeln zusammenschmelzen, denn wenn auch das Aluminium scheinbar durchs Glühen an der Luft sich nicht oxydirt, so überzieht es sich doch dadurch mit einer fast nicht sichtbaren Oxydhaut, welche das Zusammenschmelzen verhindert.

Das Zusammenschmelzen unter einer Decke von Chlorkalium ist immer mit einem Verluste an Aluminium verbunden. Eine Kugel von 3,85 Grm. verlor durch das Schmelzen unter Chlorkalium 0,05 Grm. — Der Verf. befolgte daher die Vorschrift von Déville, und schmelzte die Kugeln des Aluminiums in einem bedeckten Porcellantiegel unter einer Decke von Chloraluminium-Natrium.

Der Verf. hat die Methode der Darstellung des Aluminiums mannigfaltig abgeändert, um eine möglichst vortheilhafte Ausbeute zu erzielen. Denn die günstigste Ausbeute betrug nur 9 p. C. vom angewandten Kryolith, der überhaupt nur 13 p. C. Aluminium enthält. Wenn aber auch nur 6 bis 4 p. C. erhalten wurden, so konnte auch dieses Resultat noch ein vortheilhaftes genannt werden; denn oft erhielt der Verf. nur 3 p. C. und bisweilen fast gar nichts.

Diese so sehr verschiedenen Resultate hängen zum Theil von dem Grade der Erhitzung ab, besonders aber davon, dass während des Erkaltens, da dasselbe bisher nur beim Zutritt der Luft geschah, der fein zertheilte Theil des reducirten Aluminiums sich oxydirte.

Die geringen Ausbeuten, welche der Verfasser erhielt, müssen aber von ferneren Versuchen nicht abhalten. Es sind dies Resultate der ersten Versuche, mit denen der Verf. sich erst seit sehr kurzer Zeit beschäftigt, um überhaupt zu untersuchen, ob der Kryolith ein vortheilhaftes Material zur Darstellung des Aluminiums sei. Aber durch seine bisher angestellten Versuche ist der Verf. der festen Meinung geworden, dass der Kryolith wohl von allen Aluminiumverbindungen am vortheilhaftesten zur Darstellung

dieses Metalls wird angewendet werden können. Er besitzt so viele Vorzüge vor dem Chloraluminium-Natrium, dass man ihn selbst dann noch mit dem grössten Vortheil wird anwenden können, wenn auch der Preis desselben sich bedeutend steigern sollte.

Jetzt, da der Kryolith aber zu so überaus niedrigen Preisen zu erhalten ist, und das Natrium, um dessen leichtere Darstellung sich Déville ein wesentliches Verdienst erworben hat, in Zukunft auch wohlfeiler wird dar gestellt werden, kann sich Jedermann mit der Darstellung des Aluminiums beschäftigen, und man wird gewiss in kurzer Zeit Methoden finden, eine vortheilhafte Ausbeute zu erhalten.

Man hat mit Sicherheit das Aluminium noch nicht unmittelbar aus der Thonerde darstellen können. Kalium und Natrium scheinen nur dann die Reduction der metallischen Oxyde bewirken zu können, wenn das sich erzeugende Kali und Natron mit einem Theile des nicht reducirten Oxyds sich verbinden kann. Reines Kali und Natron, deren Eigenschaften wir so gut wie gar nicht kennen, scheint sich nie hierbei zu bilden. Da nun Thonerde mit den Alkalien zu einem Aluminat sich leicht vereinigen lässt, so sollte man denken, dass die Reduction der Thonerde durch die alkalischen Metalle gelingen könne.

Aber wenn es auch möglich werden sollte, das Aluminium aus der Thonerde unmittelbar darzustellen, so wird man vielleicht noch lange zur Darstellung dieses Metalls der Thonerde den Kryolith vorziehen, wenn dieser nicht zu sehr im Preise steigen sollte. Denn die Natur liefert denselben in einem Zustande seltener Reinheit. In ihm ist das Aluminium nur mit Natrium und Fluor verbunden, zwei Substanzen, welche bei der Darstellung des Metalls nicht schädlich einwirken können. Im reinen Zustande findet man aber die Thonerde nur sehr selten und in einem Zustande grosser Dichtigkeit; um aus ihren Verbindungen die Thonerde im Grossen darzustellen, und sie von Bestandtheilen zu reinigen, welche bei der Bereitung des Aluminiums schädlich einwirken können, würde mit vielen Schwierigkeiten verbunden sein.

Die Kugeln des vom Verf. dargestellten Aluminiums sind meistentheils so dehnbar, dass man sie stark ausplatten und zu dem feinsten Bleche auswalzen kann, ohne dass sie Risse an den Seiten zeigen. Sie haben dabei einen starken metallischen Glanz. Einige wenige Massen, die auf dem Boden des Tiegels sich finden, bisweilen auch auf demselben fest sitzen, bekommen beim Ausplatten Risse und spalten sich beim Auswalzen. Sie sind offenbar nicht so rein, wie die grösste Mehrzahl der Kugeln und wohl etwas eisenhaltig.

Wie auch schon Déville angiebt, so hat auch der Verfasser das Aluminium oft krystallinisch erhalten. Die Krystallform scheint indessen nicht dem regulären System anzugehören.

Es ist schon oben bemerkt worden, dass man hier in Berlin den Kryolith zur Bereitung von ätzender Natronlauge benutzt hat. In der That wird der gepulverte Kryolith vollständig zersetzt, wenn man ihn mit Aetzkalk und Wasser kocht. Das sich erzeugende Fluorcalcium enthält keine Thonerde, die vollständig im Natronhydrat aufgelöst ist, das andrerseits frei von Fluor ist, oder ausserordentlich geringe Spuren davon enthält.

XXIII.
Ueber neue Verbindungen des Chlorcadmiums mit basischen Chlormetallen.

Von

Karl Ritter von Hauer.

(A. d. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. W. XVI. Bd.)

I.

Wir kennen eine grosse Reihe von Chloriden der schweren Metalle, welche mit den Chlorverbindungen von *Ammonium* und Kalium Doppelsalze bilden. Beschränkter

ist die Anzahl derjenigen, welche noch eine Verbindung mit Chlornatrium eingehen.

Eine kleine Anzahl ist endlich bekannt, welche mit Chlorbaryum und den weiteren Chlorverbindungen der elektropositiven Reihe Doppelsalze geben. Diese Chloride, so wie ihre näher untersuchten Doppelverbindungen mit Chlor-Baryum, Strontium, Calcium, Magnium sind folgende:

Antimon. $SbCl_3$	$2BaCl + SbCl_3 + 5HO$
	(ähnliche Verbindungen lassen sich nach Poggiale mit Strontium, Calcium, Magnium darstellen)
Zinn. $SnCl$ $SnCl_2$	$BaCl + SnCl + 4HO$
	$BaCl + SnCl_2 + 5HO$
	$SrCl + SnCl + 4HO$
	$SrCl + SnCl_2 + 5HO$
	$MgCl + SnCl_2 + 5HO$
Quecksilber. $HgCl$	$BaCl + 2HgCl + 2HO$
	Chlorquecksilberstrontium (Bonsdorff).
	$CaCl + 2HgCl + 6HO$
	$CaCl + 5HgCl + 8HO$
	$MgCl + HgCl + 6HO$
	$MgCl + 3HgCl + 5HO$
Gold. $AuCl_3$	Dreifach Chlorgoldbaryum (Bonsdorff).
	Dreifach Chlorgoldstrontium „
	$CaCl + AuCl_3 + 6HO$
	$MgCl + AuCl_3 + 12HO$
Platin. $PtCl_2$	$BaCl + PtCl_2 + 4HO$
	$SrCl + PtCl_2 + 8HO$
	$CaCl + PtCl_2 + 8HO$
	$MgCl + PtCl_2 + 6HO$
Palladium.	Einfach-Chlorpalladbaryum.
	Einfach-Chlorpalladcalcium.
	Einfach-Chlorpalladmagnium (Bonsdorff).

Auf die von Becquerel auf galvanischem Wege dargestellten Verbindungen ist hier keine Rücksicht genommen, weil sie nicht näher bekannt sind, und jedenfalls einen andern Charakter haben dürften, als die angeführten Salze.

Aus dieser übersichtlichen Darstellung geht hervor, dass alle angeführten Chloride die Fähigkeit besitzen, ausser dem Baryumdoppelsalze auch noch weitere Doppelverbindungen einzugehen. Es scheint also das Baryumsalz eine gewisse Grenze zu bilden. Ist dieses nicht darstellbar, so sind mit dem betreffenden Chloride auch keine weiteren Doppelverbindungen, ausser jenen mit den Chlormetallen der Alkalien zu erhalten. Geht hingegen das Chlorid eines Metalles die Doppelverbindung mit Chlorbaryum ein, so vermag es wirklich die Rolle einer Säure zu spielen, und bildet dann natürlich noch weitere Doppelsalze mit ähnlichen Chlormetallen. Dass nicht blos die höheren Chlorstufen der Metalle diese Fähigkeit besitzen, beweist das Zinn, dessen Chlorür solche Verbindungen bildet. Auch die Verbindungen des Palladiums scheinen ähnlicher Natur zu sein.

Da ich nun vor einiger Zeit eine Doppelverbindung des Chlorcadmiums mit Chlorbaryum dargestellt habe*), ein Salz, welches sich durch hohe Krystallisationsfähigkeit auszeichnet, so war es interessant, zu versuchen, ob Cadmium nicht analog den angeführten Metallen gleichfalls weitere Doppelverbindungen mit basischen Chlormetallen zu bilden fähig sei.

In der That rechtfertigte der Erfolg der angestellten Versuche die ausgesprochene Voraussetzung. Es gelang, zahlreiche Doppelsalze des Chlorcadmiums mit den Chlorverbindungen von Strontium, Calcium, Magnium, Mangan etc. darzustellen.

Da das Einfach-Chlorcadmium bis jetzt die einzige bekannte Chlorstufe dieses Metalles ist, so sind diese Salze vor der Hand jenen anzureihen, welche sich in Verbindung mit Zinnchlorür bilden. Doch ist es sehr wahrscheinlich, dass ein Cadmiumchlorür (Halbchlorcadmium) darstellbar ist, und das jetzige Einfach-Chlorcadmium ähnlich dem Einfach-Chlorquecksilber bereits eine höhere Chlorverbindung repräsentirt. Denn aus der Eingangs gegebenen Zusammenstellung geht hervor, dass das Zinnchlorür die

*) *Dies. Journ.* Bd. LXIV, p. 477.

einzige niedrige Chlorverbindung ist, welche derlei Doppelsalze bildet. Es gewinnt dies um so mehr an Wahrscheinlichkeit, da ein Cadmiumoxydul (Suboxyd Cd_2O) existirt, welches Marchand*) durch Glühen des oxalsauren Oxydes, unter Abhaltung des Zutrittes der atmosphärischen Luft, erhalten hat.

Für die neuerlichst dargestellten Doppelverbindungen des Chlorcadmiums, so wie eine Anzahl schon früher von mir beschriebener Verbindungen mit den Chlormetallen der Alkalien**), erscheint im Allgemeinen der Name *Chlorcadmiate* passend. Denn eben die Existenz dieser beträchtlichen Menge von Salzen beweist, dass das Chlorcadmium vorwiegend den Charakter eines elektronegativen Bestandtheils repräsentire.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach lassen sich diese Salze in drei wohl unterscheidbare Gruppen sondern, indem das Chlorcadmium basische, neutrale und saure, oder halb-, einfach- und zweifachsaure Salze bildet.

Für diese drei Gruppen ergeben sich demnach die Bezeichnungen:

I. Chlor-Hemicadmiate,
II. Chlor-Monocadmiate,
III. Chlor-Bicadmiate.

Die *Chlor-Hemicadmiate*, in welchen 2 Atome des basischen Chlormetalles mit einem Atom Chlorcadmium verbunden sind, entsprechen der allgemeinen Formel:

$$2RCl + CdCl + xHO$$

in welcher R = Ammonium, Kalium etc. ist.

Diese Salze sind zumeist nicht darstellbar durch Verdunsten einer Lösung, welche die beiden Verbindungen in einem der Formel entsprechenden Mischungsverhältnisse enthält. Sie erfordern zu ihrer Bildung in der Regel einen grossen Ueberschuss des basischen Chlormetalles.

Von den bereits früher von mir besehriebenen Salzen gehören in diese Gruppe die beiden wasserfreien Ver-

---

*) Poggend. Ann. Bd. XXXVIII, S. 145.
**) *Dies. Journ. Bd. LXIV, p. 477.*

bindungen von Ammonium und Kalium, welche nach den Formeln:

$$2H_4NCl + CdCl \text{ und}$$
$$2KaCl + CdCl$$

zusammengesetzt gefunden wurden. Werden die Salze dieser Gruppe in Wasser gelöst, so lassen sie sich meistens nicht umkrystallisiren, sondern werden zersetzt. Es schiesst nämlich zuerst ein Bicadmiat an, und erst nach Entfernung dieses giebt die Mutterlauge beim weiteren Verdunsten wieder eine kleine Menge des Hemicadmiates. Die Salze dieser Abtheilung treten meistens in grossen Krystallen auf.

Die *Chlor-Monocadmiate*, in welchen die beiden Chlormetalle einatomig zusammentreten, sind nach der allgemeinen Formel:

$$RCl + CdCl + xHO$$

zusammengesetzt.

Die Salze, die in diese Gruppe gehören, sind nur in geringer Anzahl darstellbar. Von den in der oben citirten Abhandlung beschriebenen Salzen gehören hierher die beiden Verbindungen mit Natrium und Baryum, deren Zusammensetzung den Formeln:

$$NaCl + CdCl + 3HO \text{ und}$$
$$BaCl + CdCl + 4HO$$

gemäss war gefunden worden. Die Seltenheit der in diese Gruppe gehörigen Salze machte es anfänglich etwas schwierig, die weiter zu beschreibenden Salze zu finden. Es mussten vielerlei Combinationen der Mischungsverhältnisse versucht werden, bis es gelang, die möglichen Verbindungen aufzufinden.

Die *Chlor-Bicadmiate* endlich, in welchen zwei Atome des elektronegativen Bestandtheiles sich mit einem Atom der Basis vereinigen, entsprechen der allgemeinen Formel:

$$RCl + 2CdCl + xHO.$$

Zahlreich sind die Salze, welche in diese Gruppe gehören. Einige derselben krystallisiren fast bei jedem beliebigen Mischungsverhältnisse der beiden dasselbe zusam-

mensetzenden Chlorverbindungen. Stellt man z. B. bei solchen das Mischungsverhältniss eines Monocadmiates dar, so entsteht fast immer durch freiwilliges Verdunstenlassen anfangs ein Bicadmiat, und nach Entfernung dieses giebt die Mutterlauge dann häufig ein Hemicadmiat. Doch verlangen aber wieder mehrere Salze dieser Gruppe die Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Chlorcadmium in der Lösung, um ein Bicadmiat zu bilden. Es sind dies zumeist die Combinationen von Chlormetallen mit Chlorcadmium, welche auch ein Monocadmiat zu bilden fähig sind. Es krystallisirt nämlich bei diesen anfangs hartnäckig das Monocadmiat, und erst bei Gegenwart von sehr überschüssigem Chlorcadmium ist das Bicadmiat im Stande, anzuschiessen. Die Salze dieser Gruppe lassen sich, mit Ausnahme der eben angeführten, ohne Zersetzung umkrystallisiren.

Von den früher von mir beschriebenen Salzen gehören in diese Gruppe die beiden folgenden Verbindungen von Ammonium und Kalium:

$$H_4NCl + 2CdCl + HO \text{ und}$$
$$KaCl + 2CdCl + HO$$

Die Reihe der *Chlorcadmiate* zeichnet sich im Allgemeinen dadurch aus, dass mit wenigen Ausnahmen alle hierher gehörigen Salze eine bedeutende Krystallisationsfähigkeit haben, insoferne sich die meisten derselben zu Krystallen von ansehnlicher Grösse leicht aufziehen lassen. Es ist dies ein Charakter, welcher sich in den Cadmiumsalzen überhaupt vorwiegend ausspricht. Die Verbindungen dieses Metalls gehören zu den schönsten Individuen, die auf künstlichem Wege darstellbar sind.

Die erwähnten Salze sind zumeist farblos und durchsichtig mit lebhaft glänzenden Krystallflächen. Ist das basische Chlormetall gefärbt, so zeigen sie demnach die Farbe von diesem. Mit Ausnahme der Calciumsalze, welche zerfliesslich sind, verhalten sich die meisten als ziemlich luftbeständig. Nur einige wenige verwittern in trockner Luft.

Indem *ich mir nun hier* erlaubt habe, nur die allge-

meineren Eigenschaften dieser Verbindungen hervorzuheben, werde ich in einer späteren Sitzung die Ehre haben, die Analysen nachzutragen. Die Beschreibung der Krystallgestalten hat mein Freund, Herr Dr. Joseph Grailich übernommen.

XXIV.

Ueber die Zusammensetzung der Beryllerde.

Von

H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akad. d. W.)

Die Chemiker sind hinsichtlich der atomistischen Zusammensetzung der Beryllerde verschiedener Meinung. Es ist nicht zu läugnen, dass sie stärker basische Eigenschaften besitzt, als alle andern Basen von der Zusammensetzung $2R + 3O$, und deshalb wird sie von mehreren zu den Basen $R + O$ gezählt. Es war namentlich Afdejew, der, nachdem er die richtige Zusammensetzung der Beryllerde ermittelt hatte, sich für letztere Ansicht entschied.

Diese wurde indessen zuerst von Berzelius angefochten, und auch ich wurde durch die Resultate einer Reihe von Versuchen von der Richtigkeit der Zusammensetzung $2R + 3O$ überzeugt.

In neuester Zeit sucht Hr. Debray in einer Abhandlung über das Beryllium und seine Verbindungen die Meinung zu verfechten, dass in der Beryllerde gleiche Atome von Metall und von Sauerstoff enthalten seien. Die Gründe, welche er für seine Ansicht anführt, sind namentlich folgende:

Das Hydrat der Beryllerde absorbirt Kohlensäure, und die kohlensaure Beryllerde verbindet sich mit kohlen-

sauren Alkalien zu krystallinischen Doppelsalzen, was bei der Thonerde nicht der Fall ist.

Die Beryllerde kann nicht wie die Thonerde mit Kalkerde zusammengeschmolzen werden, sondern gebraucht dazu der Hülfe von Thonerde, von Kieselsäure oder von einem ähnlichen Körper, der die Rolle einer Säure spielt.

Chlorberyllium kann sich nicht auf ähnliche Weise mit alkalischen Chlormetallen verbinden, wie das Chloraluminium.

Endlich meint Herr Debray, dass die Zusammensetzung der Verbindungen der Beryllerde sich durch einfachere Formeln ausdrücken liesse, wenn man in ihnen die Base durch G + O und nicht durch 2G + 3O bezeichnet.

Diese Ansicht erhält nun noch die wichtige Stütze durch die Thatsache, welche ich vor einiger Zeit bekannt machte, dass die Beryllerde im Stande ist, die Lösung ammoniakalischer Salze zu zersetzen, was sonst keine Base von der Zusammensetzung 2R + 3O vermag.

Dennoch ist aber diese Thatsache in meinen Augen nicht so wichtig, um die Gründe zu widerlegen, welche ich aus meinen früheren Untersuchungen für die Zusammensetzung 2G + 3O für die Beryllerde genommen hatte.

Ich zeigte, dass die Thonerde nach dem Glühen im Porcellanofen eine ähnliche Dichtigkeit erhielt, wie die in der Natur als Corund, Sapphir und Rubin vorkommende. Sie hatte ein specifisches Gewicht von 3,99, zeigte zwar unter dem Mikroskop keine krystallinische Structur, aber im polarisirten Lichte mit dem Mikroskop untersucht, Farben, die auf eine krystallinische Structur schliessen lassen.

Wurde die Beryllerde der Rothgluth ausgesetzt, so zeigte das lockere Pulver eine Dichtigkeit von 3,083 bis 3,09; wurde dasselbe aber dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt, so verwandelte es sich in eine dichte zusammengebackene Masse, welche auffallender Weise die geringere Dichtigkeit von 3,021 bis 3,027 hatte, und unter dem Mikroskop besichtigt, aus lauter schön ausgebildeten

Krystallen bestand, welche reguläre Prismen waren und die Form des Corunds zeigten.

Wegen der Isomorphie dieser im Porcellanofen geglühten krystallisirten Beryllerde mit der in der Natur vorkommenden krystallisirten Thonerde, und da letztere dasselbe specifische Gewicht hat, wie die im Porcellanofen geglühte Thonerde, so kann man wohl annehmen, dass die im Porcellanofen geglühte Thonerde und Beryllerde von analoger Dichtigkeit sind. Nimmt man die Dichtigkeit letzterer zu 3,021 und ersterer zu 4,0, und legt man die Zusammensetzungen von Berzelius und Afdejew zum Grunde, und nimmt in beiden zwei Atome Metall mit drei Atomen Sauerstoff verbunden an, so hat erstere ein Atomvolum von 160, letztere von 157. Diese beiden Zahlen sind aber sehr annähernd, so dass durch diese Uebereinstimmung die der Thonerde gleiche atomistische Zusammensetzung der Beryllerde mir bewiesen zu sein schien.

Nimmt man dagegen an, dass die Beryllerde aus gleichen Atomen von Metall und von Sauerstoff bestände, so wäre ihr Atomvolum 52,3. Um dasselbe mit dem von andern Oxyden von dieser Zusammensetzung zu vergleichen, wurden die specifischen Gewichte der Magnesia und des Nickeloxyds untersucht.

Setzt man Magnesia dem Feuer des Porcellanofens aus, so erhält man dieselbe krystallinisch und von ganz ähnlichen Eigenschaften, wie sie das von Scacchi entdeckte interessante Mineral vom Vesuv zeigt, das derselbe Periklas genannt hat. Sie ist in Säuren scheinbar unlöslich und wird erst nach langer Behandlung mit denselben gelöst. Ihr spec. Gewicht ist 3,694 und das Atomvolum 71, sehr abweichend also von dem der im Porcellanofen geglühten Beryllerde, wenn man dieser eine ähnliche atomistische Zusammensetzung wie der Magnesia beilegen wollte.

Der Periklas krystallisirt in regulären Oktaëdern, wie ein krystallisirtes Nickeloxyd, welches Genth aus einem Garkupfer ausgeschieden hat, und das daher auch einer höhern Temperatur ausgesetzt gewesen ist. Es ist eben-

falls sehr schwerlöslich in Säuren, und hat das specifische Gewicht 6,605; also das nämliche Atomvolum, wie die krystallisirte Magnesia, nämlich 71.

In der Beryllerde kann man daher nicht eine ähnliche atomistische Zusammensetzung wie in der Magnesia und in dem Nickeloxyd annehmen, sondern nur eine solche, wie in der Thonerde.

Ich habe diese Resultate von Versuchen aus einer früheren Abhandlung hier deshalb mitgetheilt, weil Ebelmen einige Jahre später als ich durch ganz ähnliche Versuche zu ähnlichen Resultaten gelangt ist, mit dem Unterschiede, dass er nicht die reinen Oxyde dem Feuer des Porcellanofens aussetzte, sondern sie in der Temperatur des Porcellanofens in Auflösungsmitteln löste, aus denen sie sich beim Erkalten durch Krystallisation abschieden, wie ein Salz aus seiner Lösung in heissem Wasser. Aber die Zahlen, die er erhalten, stimmen mit den meinigen überein. Er nimmt aber auf meine früher erschienene Abhandlung keine Rücksicht, und doch muss er dieselbe genau gekannt haben, denn der Ideengang, dem er bei seinen Untersuchungen folgte, ist von dem meinigen im Wesentlichen nicht verschieden; auch ist er dadurch zu denselben Schlüssen wie ich gelangt, und auch er nahm in der Beryllerde eine ähnliche Zusammensetzung wie in der Thonerde an.

Die Gründe, welche Herr Debray jetzt gegen diese Ansicht anführt, lassen sich widerlegen. Wie die Beryllerde, so können Wismuthoxyd, selbst Thonerde, Eisenoxyd und andere ähnlich zusammengesetzte Oxyde sich mit Kohlensäure verbinden. Dahingegen kann die Beryllerde wie diese Oxyde durchs Schmelzen mit kohlensauren Alkalien aus diesen Kohlensäure austreiben, was sonst kein Oxyd von der Zusammensetzung R + O zu thun vermag. Dass Chlorberyllium nicht wie Chloraluminium sich mit alkalischen Chlormetallen verbinden kann, ist nicht entscheidend, da die Verbindungen der Chlormetalle untereinander mehr wie Doppelverbindungen, denn als Chlorsalze in dem Sinne, als wie Sauerstoffsalze und Schwefelsalze unterschieden, angesehen werden müssen. — Dass

endlich die Verbindungen der Beryllerde durch einfachere Formeln ausgedrückt werden können, wenn man ihr die atomistische Zusammensetzung $G + O$, und nicht $2G + 3O$ giebt, so ist dies in so fern nur wahr, als überhaupt die Formeln der Verbindungen $\dot{R}$ einfacher sind, als die der Verbindungen $\dddot{R}$.

Es können diese Gründe mich nicht bestimmen, der Beryllerde die Zusammensetzung $G + O$ zu geben, und selbst die wichtige Thatsache, dass die Beryllerde die Lösungen der ammoniakalischen Salze zu zersetzen vermag und dadurch eine einzige Ausnahme von einem sonst allgemein geltenden Gesetze stattfindet, halte ich doch nicht für so entscheidend, um die andern Gründe für die Zusammensetzung $\dddot{G}$ zu entkräften.

XXV.

N o t i z e n.

1) *Ueber das specifische Gewicht des natürlichen, reinen Graphits.*

Mitgetheilt von Dr. Julius Löwe.

Erhitzt man höchst fein gepulverten und gebeutelten Graphit, welcher aufs innigste mit dem 3—4-fachen Gewichte kohlensaurem Natronkali gemischt ist, längere Zeit im Platintiegel, zieht den erkalteten geschmolzenen Rückstand wiederholt mit Wasser, Salzsäure und Kali- oder Natronlauge aus, durch welche Operationen die Kieselsäure, Thonerde, das Eisenoxyd, wie Kalk und die Magnesia entfernt werden, so bleibt bei sorgfältiger Ausführung der unlösliche Graphit als ein höchst zartes, stark abfärbendes Pulver zurück, welches beim Aufreiben auf die Hand den Glanz des metallischen Eisens in höchstem Grade zeigt. Vor dem Löthrohre verbrennt derselbe auf dem Platin*blech* bei anhaltendem Glühen ohne wahrnehmbaren

Aschenrückstand und mittelst chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt, entspricht die aufgefangene Menge der gebildeten Kohlensäure genau der in Angriff genommenen Quantität des reinen Kohlenstoffs. Da ich mehrere aus ganz verschiedenen Quellen bezogene unreine Graphitproben drei Mal dieser Reinigungsmethode unterwarf, so suchte ich zu ermitteln, in welcher Uebereinstimmung die specifischen Gewichte derselben standen, und zwar unter Anwendung aller der Vorsichtsmaassregeln, welche bei derartigen Ausführungen nothwendig sind, so dass die adhärirende Luft vollständig mittelst der Luftpumpe von dem Graphit entfernt wurde. Es wurden durch diese Versuche folgende Resultate erlangt:

Probe:	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Spec. Gew. des Graphits	= 1,8440	1,8090	1,8025	1,8038	1,8203	1,8203	1,80180
Temperaiur im Mittel	= 20° C.	—	—	—	—	—	—

In unseren chemischen wie mineralogischen Handbüchern ist das spec. Gewicht des Graphits mit keiner Uebereinstimmung angegeben, so dass man daselbst dasselbe von **1,8 — 2,27** aufgezeichnet findet.

Will man nicht annehmen, dass durch die hier bei der Reinigung gegebene Schmelzhitze eine Veränderung in der Dichtigkeit des Graphits stattgefunden, welches jedoch nicht wahrscheinlich ist, so geht aus diesen Versuchen hervor, dass das spec. Gewicht des reinen Graphits bei dieser mittleren Temperatur nicht höher **1,8 — 1,9** ist.

---

2) *Ueber die Menge der aus dem flüssigen Styrax zu gewinnenden Zimmtsäure.*

Mitgetheilt von Dr. Julius Löwe.

Um zu ermitteln, welches das ergiebigste Material zur Darstellung von Zimmtsäure sei, habe ich in neuerer Zeit zuerst Versuche mit dem flüssigen Styrax ausgeführt, der im Handel viel billiger zu beziehen ist, als die verschiedenen Balsamarten, die gleichfalls zu deren Ausbeutung

benutzt werden. Der flüssige Styrax wurde zu diesem Zwecke in einer alten Porcellanschale (besser eisernen Schale) mit einer concentrirten Sodalösung übergossen und unter Zusatz von so viel gebranntem und gelöschtem Kalke, als der annähernden Berechnung nach zur Bildung von Aetznatron erforderlich, ungefähr 8 Stunden auf dem Sandbade unter Ersatz der verdampfenden Flüssigkeitsantheile, andauernd gekocht. Nach Verlauf dieses Zeitraums wurde der Inhalt der Schale noch mit der doppelten Quantität kochenden Wassers übergossen und nach dem Absetzen des unlöslichen Rückstandes die darüber stehende Flüssigkeit durch Decantation entfernt und dieses Auswaschen mit heissem Wasser noch mehrmals wiederholt. Diese angeführten Operationen wurden mit dem Rückstande 4 Mal immer unter Zusatz neuer Sodalösung und Aetzkalk nebst achtstündigem Kochen erneuert, und zwar so lange, als eine Probe der gelblichen Lösung bei Zusatz verdünnter Salzsäure noch einen erheblichen Niederschlag gab. Die so gesammelten Flüssigkeitsmengen wurden mit roher Salzsäure schwach angesäuert, der erhaltene Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und zwischen Fliesspapier mit der Presse ausgepresst; darauf mehrmals in Sodalösung aufgenommen, gefällt, gewaschen und bei 100° C. getrocknet. Aus 2 Pfund flüssigem Styrax wurden so gut 15 Loth Zimmtsäure erhalten, also ungefähr 23½ p. C. Mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure gab eine Probe der Masse beim Erwärmen den bekannten charakteristischen Geruch nach Benzoylwasserstoff, und alle ferneren damit ausgeführten Versuche ergaben die Reactionen, welche der Zimmtsäure eigenthümlich. Aus Alkohol krystallisirte beim langsamen Verdunsten der etwas bräunlich gefärbten Lösung diese Säure in grossen, wasserhellen rhombischen Prismen ganz in den charakteristischen Gestalten, wie sie in dem trefflichen Handbuche der chemischen Krystallographie von Rammelsberg bildlich dargestellt sind. Ihr spec. Gewicht fand ich übereinstimmend mit den vorhandenen Angaben. Aus Alkohol einmal in derben Formen krystallisirt, sind die Krystalle *in demselben* kalten Lösungsmittel, wahrscheinlich wegen

grösserer Cohäsion, weit schwieriger löslich, als im fein präcipitirten Zustande, so dass sie sich mit kaltem Weingeist ohne erhebliche Auflösung abwaschen lassen, in gelinder Wärme werden sie jedoch schnell aufgenommen.

---

3) *Ueber ein eigenthümliches Verhalten des geschmolzenen Wismuths beim Erstarren,*

welches von Herrn R. Schneider beobachtet worden ist, berichtete Herr H. Rose in der Berliner Akademie Folgendes:

Es wird gewöhnlich als ein sicherer Beweis für die Ausdehnung, die das Wismuth beim Erstarren erfährt, angesehen, dass, wenn dasselbe im geschmolzenen Zustande auf eine kalte Platte ausgegossen wird, während der Erstarrung zahlreiche Wismuthkugeln daraus hervordringen. Dieser Beweis ist nicht richtig: — gerade chemisch reines Wismuth, unbeschadet der Ausdehnung, die es beim Erstarren erfahren mag, zeigt dabei wenigstens nicht die Erscheinung der hervordringenden Wismuthkugeln. Diese Erscheinung wird vielmehr nur beim unreinen Wismuth beobachtet und merkwürdiger Weise zeigt sich, dass die aus diesem während der Erstarrung hervordringenden Wismuthkugeln einen hohen Grad von Reinheit besitzen, selbst dann, wenn das angewendete Metall eine bedeutende Menge fremdartiger Stoffe (Schwefel, Arsenik, Eisen, Nickel, Kupfer, Silber) in nicht unbedeutender Menge enthielt, wurden bis zu 50 p. C. hervorgedrungener Wismuthkugeln erhalten, in welchen stets über 99,5 p. C. Wismuth enthalten waren. Bemerkenswerth ist, dass von den schweren Metallen nur das Silber dem hervortretenden Wismuth folgt, während z. B. Kupfer vollständig in der Grundmasse zurückbleibt.

Ohne Zweifel wird das Hervordringen der Wismuthkugeln aus der Oberfläche des erstarrenden unreinen Metalles dadurch bedingt, dass die binären Verbindungen (resp. Legirungen) des Wismuths mit den es verunreinigenden Stoffen sich im Momente ihrer Erstarrung aus

dehnen und dabei das wegen seines niedrigen Schmelzpunktes und seiner spätern Erstarrung dann noch flüssige Wismuth aus der Masse herausdrängen. Da im Zeitpunkte dieses Hervortretens jene fremden Stoffe also bereits fixirt sind, so können sie natürlich dem hervordringenden Wismuth nicht folgen. Herr Schneider glaubt, dass dieses Verhalten zu einer (wenn auch nur vorläufigen) Reinigung des käuflichen Wismuths mit Vortheil benutzt werden könne.

---

4) *Vanadin und Titan im Sphärosiderit.*

In dem Sphärosiderit des Venusbergs bei Bonn, welcher in den die Braunkohlen überlagernden Thonschichten in reichlicher abbauwürdiger Menge sich findet, kommen nach Bödeker (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIV, 355) Vanadin und Titan vor. Bei einer Aschenanalyse von *Lycopod. Chamaecyp.*, welches auf jenem Höhenzuge gewachsen, hatte Aderholdt früher Titansäure gefunden.

Das Vanadin wurde auf folgende Weise ermittelt: Man glühte das gepulverte Eisenerz mit Salpeter, schied aus der Lösung durch kohlensaures Ammoniak Thonerde und Kieselsäure, liess den unzersetzten Salpeter auskrystallisiren und kochte die gelbe Lösung mit Natriumsulphhydrat, bis der grüne Niederschlag von Vanadinoxydhydrat sich wieder gelöst hatte. Die braunrothe Elüssigkeit wurde hierauf zur Ausscheidung des Schwefelvanadins mit Salzsäure versetzt und das Schwefelmetall durch Rösten in die Säure verwandelt.

Um das Titan nachzuweisen, wurde das Eisenerz mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen, die Masse mit kaltem Wasser ausgezogen und die Lösung gekocht. Es schied sich ein gelber Niederschlag, eisenhaltige Titansäure, aus, der in Schwefelwasserstoff geglüht und darauf mit Salzsäure behandelt, alle Eigenschaften der reinen Titansäure besass.

---

5) *Ueber das Verhalten der Quecksilberchloridlösung gegen Basen.*

Von H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Akad.)

Vermittelst der kohlensauren Baryterde oder anderer schwach-basisch wirkender Substanzen, besonders aber durch die Lösungen von Chlorammonium, kann man die verschiedenen Oxyde hinsichtlich ihrer stark- oder schwachbasischen Eigenschaften nur in zwei Abtheilungen bringen; vermittelst einer Quecksilberchloridlösung hingegen kann man deren drei aufstellen. Man hat hierbei den Vortheil, sogleich, nämlich durch die Farbe des hierbei entstehenden Niederschlags, zu erkennen, zu welcher von diesen drei Abtheilungen die durch Quecksilberchloridlösung geprüfte Base gehört.

Zu der *ersten Abtheilung* gehören die starken Basen, welche im Ueberschuss zu einer Quecksilberchloridlösung gesetzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur einen gelben Niederschlag von reinem Quecksilberoxyd hervorbringen. Es sind dies namentlich nur die *Hydrate der Alkalien*, des Kalis, des Natrons und des Lithions, und der *drei alkalischen Erden*, der Baryterde, der Strontianerde und der Kalkerde, so wie die Lösungen der *kieselsauren Alkalien*, nicht nur der gewöhnliche *liquor silicum*, sondern auch die Lösung des krystallisirten kieselsauren Natrons, des einzigen löslichen kieselsauren Salzes, das man bisher künstlich im krystallisirten Zustande hat darstellen können.

Zu der *zweiten Abtheilung* gehören die minder starken Basen oder starke Basen, deren stark-basische Eigenschaften durch die Verbindung mit einer schwachen Säure in etwas abgestumpft sind. Sie geben in der Quecksilberchloridlösung einen Niederschlag von rothbrauner Farbe, der aus einer Verbindung von Quecksilberoxyd mit Quecksilberchlorid besteht, in welcher selbst durch einen Ueberschuss der Base bei gewöhnlicher Temperatur das Chlorid nicht in Oxyd verwandelt werden kann. Eine ganz ähnliche Verbindung bildet sich bekanntlich in der Quecksilberchloridlösung auch durch die stärksten Basen, wenn diese

nur in geringer Menge hinzugefügt werden; ein Uebermaass derselben verwandelt aber schnell das Chlorid in Oxyd, und die rothbraune Farbe des Niederschlags wird dann sogleich gelb.

Durch die Quecksilberchloridlösung kann man daher auch die Stärke mancher schwachen Säure prüfen, deren Verbindung mit starker Base diese in eine andere Abtheilung bringt, als die ist, zu welcher sie ursprünglich gehört.

Es gehören hierzu die *neutralen kohlensauren Alkalien*, das *anderthalbfach-kohlensaure Natron*, die *borsauren Alkalien* (die neutralen und die Biborate), die *borsauren alkalischen Erden*, die *Magnesia*, das *Magnesiahydrat*, die Verbindungen der *kohlensauren Magnesia mit Magnesiahydrat*, die künstlich dargestellte *neutrale kohlensaure Magnesia* $(\dot{\mathrm{M}}\mathrm{g}\ddot{\mathrm{C}} + 3\dot{\mathrm{H}})$, das *Silberoxyd* und das *kohlensaure Silberoxyd*. Es ist indessen schwer zu bestimmen, ob das Silberoxyd zur ersten oder zweiten Abtheilung gehört. — Gewissermassen gehören noch zu dieser Abtheilung einige *phosphorsaure* und *pyrophosphorsaure Alkalien*.

Zu der *dritten Abtheilung* gehört die grosse Zahl der Basen, welche die Quecksilberchloridlösung nicht zersetzen. Es gehören hierzu auch die *Bicarbonate der Alkalien* und die *Carbonate der alkalischen Erden*. Aus dieser Thatsache geht hervor, dass auf nassem Wege die Kohlensäure eine stärkere Säure sein muss, als die Borsäure, da nicht nur die zweifach-borsauren Alkalien, sondern auch die einfach- und zweifach-borsauren alkalischen Erden die Quecksilberchloridlösung zersetzen. Aber beide Säuren, die Kohlensäure und die Borsäure sind auf nassem Wege stärkere Säuren, als die Kieselsäure, welche in ihrer Verbindung mit Alkalien die basischen Eigenschaften derselben nicht mehr abzustumpfen vermag, als das Wasser, wie dies aus dem Verhalten dieser Verbindungen zu der Quecksilberchloridverbindung hervorgeht.

Es gehört zu dieser Verbindung auch der *Magnesit*, die in der Natur vorkommende neutrale kohlensaure Magnesia, während die künstlieh dargestellte neutrale kohlensaure Magnesia zur zweiten Abtheilung gehört.

XXVI.
Ueber das Complementärcolorimeter.

Von

Dr. **Alexander Müller**.

Mit kurzen Zügen habe ich vor einiger Zeit die Principskizze eines neuen Colorimeters (dieses Journal Bd. LX, pg. 474), welches sich auf die Neutralisation der zu messenden Farbe durch ihre Complementärfarbe stützt, gegeben, bezüglich seiner Anwendbarkeit aber mich auf die vorläufige Versicherung beschränkt, dass mit einem derartigen Instrument die Farben weit genauer zu bestimmen seien, als mit den zeither gebräuchlichen Colorimetern, welche nur eine ungefähre Farbenvergleichung durch unmittelbare Beschauung gestatten.

So weit es mir Zeit und Mittel vergönnten, habe ich den Gegenstand aufs Eifrigste weiter verfolgt, den Apparat in eine handliche und für genauere Messungen geeignetere Form gebracht, vielfache Experimente über Farbenmischung durch Neutralisation angestellt und bin mehr und mehr in der Ueberzeugung bestärkt worden, dass zwar der Apparat noch unendlicher Vervollkommnung fähig ist, dass die Ausführung einer quantitativen Farbencomplementation noch vielfache Modificationen erfahren wird, aber auch in der Ueberzeugung, dass man, auf dem von mir aufgestellten Princip der Farbenmessung fortbauend, interessante Resultate hoffen darf.

Jener ersten Ankündigung des Complementärcolorimeters ist im vergangenen Jahre noch eine ausführlichere Beschreibung des Instrumentes nebst Anleitung zum Gebrauch in Form einer Broschüre*) gefolgt; die in derselben beispielsweise aufgeführte colorimetrische Analyse kupferhaltiger Flüssigkeiten hat eine Vervollständigung gefunden in den diesjährigen Nummern 8 und 9 des *Berg-*

*) Das *Complementär-Colorimeter*, Ausführlicheres etc. Chemnitz bei G. Ernesti.

werksfreundes *), dessen Redacteur, Herr Hüttenmeister Heine, aufs Freundlichste in meinen Bestrebungen von Anfang an mich unterstützt hat. Ich unterlasse nicht, Ihm hierdurch meinen Dank öffentlich abzustatten.

Es kann hier nicht der Ort sein, den Inhalt obenerwähnter Abhandlungen speziell zu wiederholen, ich werde mich begnügen, in möglichster Kürze das, was mir das Wichtigste scheint, zu referiren, dabei einige neue am Colorimeter angebrachte Einrichtungen besprechen und den Bericht über einige neue Resultate colorimetrischer Forschungen anschliessen.

I. Construction des Complementärcolorimeters.

Kehren wir zu der am angezogenen Ort befindlichen Skizze zurück, so treten uns als die wichtigsten Theile des Apparates das *Spiegelkästchen B*, der *Objectcylinder A*, welcher die analytische Flüssigkeit aufnimmt, das *Indexröhrchen a*, welches durch höhere oder tiefere Stellung die wirksame Flüssigkeitssäule verlängert oder verkürzt, und die *Complementärplatte g* entgegen. Es sind diese Theile als wesentlichste auch in den vervollkommneten Apparat übergegangen, aber mit folgender Anordnung und Verbindung.

Zunächst, um das seitlich einfallende Licht von dem Objectcylinder abzuhalten, hat man auf die Deckplatte *hh* des Spiegelkästchens vermittels Bajonnettschlusses ein Messingrohr aufgesetzt; in diesem lässt sich ein zweites Messingrohr von gleicher Länge, auf welchem die Millimeterscala *dd* eingegraben und in dessen Deckplatte das Indexröhrchen *a* mit leicht zu lösendem Schluss befestigt ist, mit einiger Reibung auf und nieder schieben und zwar so, dass die Erhebung des Scalennullpunktes auf dem innern Messingrohr, dem *Skalencylinder*, über den Nullpunkt eines auf dem äussern Messingrohr, dem *Noniuscylinder*, angebrachten Nonius bis auf Zehntel-Millimeter genau die Erhebung des Indexröhrchens über den Boden des Object-

*) Eisleben bei G. Reichardt.

cylinders, oder, was gleichbedeutend ist, die Höhe der wirksamen Flüssigkeitssäule anzeigt.

Die Complementärplatte wird, da ihre Auswechslung unter dem Objectcylinder unbequem und diese Stellung auch mit andern Unzuträglichkeiten behaftet ist, in eine eigne Kapsel geschlossen und durch deren Röhrenfortsatz mit der Oeffnung des Indexröhrchens verbunden.

Damit das Colorimeter auch die Beobachtung zweier complementärgefärbter Flüssigkeiten, welche ihrer Natur nach nicht gemischt werden dürfen und deshalb räumlich getrennt bleiben müssen, wie essigsaures Eisenoxyd und ammonikalische Kupferoxydlösung, gestatte, so erhält es eine Beigabe, welche theilweise eine Wiederholung der eben geschilderten Theile bildet, nämlich einen Cylinder in der Art von *A*, doch nur ungefähr halb so lang, welcher die complementäre Flüssigkeit aufnimmt, einen gläsernen Einsatzring von genau 20 Millimeter Höhe und ein gut aufgeschliffenes Deckplättchen. Durch Anwendung dieses *Complementärcylinders* ist man in den Stand gesetzt, eine Flüssigkeitssäule von genau 20 Millimetern Höhe, statt einer gläsernen Complementärplatte in den Versuch zu ziehen. Der Complementärcylinder wird auf das Spiegelkästchen gestellt und mit einem Messingmantel umgeben, welcher durch Bajonnettschluss mit dem Spiegelkästchen verbunden in gleicher Weise den Noniuscylinder sammt Einschluss und Zubehör trägt.

Die Specialitäten des Apparates übergehe ich und lasse einige Bemerkungen über den Gebrauch des Instrumentes folgen.

II. Gebrauch des Complementärcolorimeters.

Der nächste Zweck, den ich in meinem Instrument zu erreichen mich bemüht habe, ist die quantitative Analyse chemischer Verbindungen durch Farbenmessung der betreffenden Lösungen.

Es handelt sich also um Gewichtsbestimmung eines färbenden Körpers in seiner Lösung und hierzu ist zweierlei nöthig:

A) Dass man den Procentgehalt der gefärbten Flüssigkeit an färbender Substanz,

B) die Menge der Flüssigkeit kenne.

Beide Forderungen vermag mein Instrument zu erfüllen.

A. Für die Bestimmung des Procentgehaltes einer Flüssigkeit an färbender Substanz

habe ich in der ersten Anzeige meines Instrumentes (Bd. LX, pg. 476) folgendes Verfahren angegeben:

„Man sucht für eine verdünnte Lösung von bekanntem Gehalt und für eine complementär gefärbte Glasplatte den Neutralitäts- oder Nullpunkt, liest ihn an der Skala ab und notirt die Höhe der wirksamen Flüssigkeitssäule nach Millimetern nebst Gehalt der Flüssigkeit. — Für jede mit derselben Glasplatte fernerweit angestellte Prüfung einer Flüssigkeit von gleicher Natur, ergiebt sich der Gehalt an färbendem Stoff durch umgekehrte Proportionalität der wirksamen Flüssigkeitssäulen.“

In Ausführung dieses sind folgende Punkte wohl zu berücksichtigen.

1) *Das dienende Licht muss eine ausreichende Intensität haben, möglichst farblos sein und während einer Versuchsreihe constant bleiben.* Solchen Anforderungen entspricht gleich gut das zerstreute Licht, welches eine leichte, aber über den ganzen Himmel gleichmässig verbreitete Wolkendecke spendet, oder welches man erlangt, indem man die Sonnenstrahlen eines sehr heitern Tages auf einem dünnen weissen Rouleau oder einer weissen diaphanen Glastafel auffängt. Das Licht kleiner Haufwolken ist nicht brauchbar. Das directe Sonnenlicht kann nur bei einem complicirteren Apparat, der mit einem vergrössernd wirkenden Linsensystem ausgerüstet ist, benutzt werden, dann allerdings wegen seiner bedeutenden Intensität mit grossem Erfolg. Künstliches Licht hat mich bis jetzt nicht befriedigt.

2) *Die Normallösung, nach welcher der Werth einer Complementärplatte ermittelt werden soll, muss eine wenigstens für mehre Stunden constante Färbung, sowie eine den Dimensionen des betreffenden Colorimeters angemessene Intensität besitzen.* Die

Lösung darf nicht so schwach gefärbt sein, dass sie auch im Maximum der Flüssigkeitssäule das durchgehende Licht nur wenig verändert, darf aber auch nicht so intensiv sein, dass die neutralisirende Flüssigkeitssäule vielleicht nur Bruchtheile eines Millimeters hoch wäre. Dass der Gehalt an färbendem Mittel bekannt sei, ist eine selbstverständliche Forderung.

3) *Die Complementärplatte muss eine der Normallösung aufs Genaueste entgegengesetzte Färbung, so dass sie in Verbindung mit einer entsprechenden Flüssigkeitssäule nur rein weisses Licht durchgehen lässt, und eine derartige Intensität besitzen, dass nicht allzuviel Licht durch die Farbencomplementation ausgelöscht werde.* Obwohl es a priori wünschenswerth ist, so viel als irgend möglich Farbenquantum zu neutralisiren, so stellt sich doch der Umstand hindernd in den Weg, dass bei zu starker Verdunklung des Gesichtsfeldes die Auffindung des Neutralitätspunktes unmöglich wird; man würde eben ein schwarzes Gesichtsfeld haben. Selbst ein mittleres Grau im Gesichtsfeld kann leicht irre führen, da man im Grau leicht Blau findet. Eine in qualitativer Beziehung vollkommene Complementärplatte verschafft man sich am leichtesten dadurch, dass man sich in möglichst vielen Farben Glastafeln aussucht, welche in der betreffenden Farbe vom Intensitätsmaximum bis zur Farblosigkeit abschattirt sind (die Glaser verkaufen solche Tafeln sehr gern als Ausschuss, weil sie dieselben nicht selbst verwenden können), und zwei solcher Farben combinirt. Man wünsche z. B. für Eisenrhodanlösung eine Complementärplatte, so suche man erst aus einem blau abschattirten Glasstreifen die am meisten complementirende Stelle und beseitige das dem Gesichtsfeld verbleibende Grünlich oder Röthlich durch Zuhülfenahme eines violett- oder grün abschattirten Glasstreifens.

4) *Man schütze während Aufsuchung des Neutralitätspunktes das Auge durch Dämpfung des äusseren grellen und durch Beseitigung gefärbten Lichts, und unterstütze es durch Benutzung der Contrastfarben.* Es ist hiernach gerathen, das dienende Licht nur durch *eine* und unvergitterte Fenstertafel eintreten zu lassen, die andere dicht zu verhängen, ferner sich

möglicht weit vom Fenster zimmereinwärts zu begeben, einer mattgrau gefärbten oder behängten Wand gegenüber zu postiren und während der colorimetrischen Operation das Gefühl für Weiss durch Besichtigung eines Blättchens weissen Papiers zu stärken.

So schwer es trotzdem sein würde, nach verschiedener Einstellung des Indexröhrchens mit Entschiedenheit zu behaupten: „jetzt ist das Gesichtsfeld weder gelblich noch bläulich, sondern rein weiss,“ so sehr wird die Auffindung des Neutralitätspunktes durch Benutzung der Contrastfarben erleichtert. Man kann diese entweder successive zur Empfindung gelangen lassen, indem man das Indexröhrchen erst auf wahrnehmbar Blau, dann auf Gelb einstellt, oder besser simultan, indem man durch ein auf den Boden des Objectcylinders gelegtes Glasplättchen (Contrastscheibe genannt) von passender Dicke die eine Hälfte der wirksamen Flüssigkeitssäule um die Dicke der Contrastscheibe verkürzt und darauf das Indexröhrchen so einstellt, dass die eine Hälfte des Gesichtsfeldes so blau als die andere gelb erscheint. Der Neutralitätspunkt wird dann gefunden aus dem Mittel der beiden Einstellungen für successiven Farbencontrast oder aus der um die halbe Dicke der Contrastscheibe verminderten Einstellung für simultanen Farbencontrast. Die Eigenthümlichkeit der meisten Augenpaare, dass das rechte für die eine, das linke Auge für die andre Contrastfarbe empfindlicher ist, unterstützt die Auffindung des Neutralitätspunktes wesentlich.

5) *Eine nach Vorstehendem normirte Complementärplatte lässt den colorimetrischen Werth einer zu prüfenden Flüssigkeit (Objectflüssigkeit) nur dann mit möglichster Genauigkeit finden, wenn man sich derselben Lichtquelle bedient oder die Fehler einer andern zu eliminiren vermag.*

Da das Sonnenlicht, gleichgültig ob durch Wolkendecke oder auf künstliche Weise zerstreut, fortwährender Veränderung unterliegt, so würde eine unbedingte Benutzung der normirten Complementärplatte nur in weiteren Grenzen approximative Zahlen liefern, selbst wenn das *unbewaffnete* Auge keine wesentliche Verschiedenheit der

späteren gegen die frühere Lichtquelle bemerkte. Gegen derartige Unsicherheiten kann man sich nun schützen:

a) indem man unmittelbar nach einander (am besten in zwei Colorimetern gleichzeitig) die Wirkung der Complementärplatte auf die Objectflüssigkeit mit derjenigen auf die Normallösung vergleicht; oder

b) indem man die Färbung der Objectflüssigkeit ein Mal durch die Complementärplatte, das andre Mal durch die Combination der Complementärplatte mit einer normirten Parallelplatte neutralisirt, wobei der Procentgehalt der Objectflüssigkeit aus der Differenz beider Beobachtungen und aus dem Werth der normirten Parallelplatte zu berechnen ist. Unter Paralllelplatte aber verstehe ich ein Glas, dessen Farbe qualitativ mit der der Normalflüssigkeit übereinstimmt und die der Complementärplatte nahezu (etwa zu 0,9) neutralisirt; normirt würde sie heissen, wenn ihre Färbung quantitativ durch die Millimeterhöhe einer gleich intensiven Flüssigkeitssäule multiplicirt mit dem Procentgehalt der Normallösung ausgedrückt ist.

In beiden Eällen, a und b, bedarf man natürlich einer normirten Complementärplatte nicht.

6) *Die Objectflüssigkeit muss, wenn nicht die genauesten und umfänglichsten Versuche das Gegentheil als erlaubt erscheinen lassen, in allen ihren Eigenschaften möglichst mit der zu Grunde gelegten Normallösung übereinstimmen.* Nach meinen jetzigen Erfahrungen giebt es vielleicht nicht eine gefärbte Lösung, welche der Voraussetzung, dass die Procentgehalte proportional der Intensität seien, in aller Strenge entspreche.

So unerwünscht dieses Resultat meiner Forschungen erscheinen mag, so führt doch gerade die Anomalität zu einer ausserordentlichen Vereinfachung des Colorimeters, welche ich später zu beschreiben gedenke.

B. Die Bestimmung des Flüssigkeitsvolums

vollführt man mit meinem Colorimeter in ähnlicher Weise, als man bei dem Fortin'schen Barometer die Herstellung des constanten Niveau beobachtet. Wie dort der Quecksilberbeutel emporgeschraubt wird, bis die Elfen-

beinspitze mit ihrem Spiegelbild auf dem Quecksilberniveau zusammentrifft, so senkt man bei dem Colorimeter den Skalencylinder, bis das Bodenplättchen des Indexröhrchens die Oberfläche der im Objectcylinder enthaltenen Flüssigkeit berührt; wenn der Beobachter in dem Augenblick, wo das durch den Spiegel reflectirte Bild einer visirten Fenstersprosse, welches leise zitterte, eine plötzliche Veränderung und gleichzeitig eintretende Fixirung erleidet, die Einsenkung der Skala sistirt, so giebt die Erhebung der letztern bis auf Bruchtheil Millimeter genau die Höhe der Flüssigkeitssäule im Objectcylinder an. Um hieraus das Volum des Flüssigkeitsinhaltes berechnen zu können, braucht man nur durch genaue Versuche den Objectcylinder kalibrirt und ermittelt zu haben, a) um wie viel Millimeter eine bestimmte Anzahl Cubiccentimeter Wasser von einem gewissen Flüssigkeitsniveau aus die Flüssigkeitssäule erhöhen, und b) wie viel die durch Meniskusbildung bedingte Depression des Flüssigkeitsspiegels beträgt.

Sei h die Höhe eines Cubikcentimeters, m die durch den Meniskus hervorgerufene Depression und a die in einem Fall beobachtete Höhe der Flüssigkeitssäule, so findet man das Volum der Flüssigkeit nach der Gleichung:

$$V = \frac{a + m}{h}$$

III. Studien am Complementärcolorimeter.

A. *Eisenrhodanidlösung.*

Um den Werth meiner Idee, welche ich mir über complementärcolorimetrische Analysen gebildet hatte, zu prüfen, untersuchte ich zuerst in einem aus Glas und Pappe nach der mitgetheilten Principskizze construirten Apparat das Verhalten der Eisenoxydlösungen gegen Rhodankalium; obwohl diese Experimente keineswegs als vollständig angesehen werden können, so darf ich doch wohl Folgendes als festehendes Resultat mittheilen unter Vorbehalt späterer Ergänzung.

1) Eisenrhodanidlösungen können nur *in höchst verdünntem Zustand* der colorimetrischen Messung unterworfen wer-

den; am passensten ist die Concentration zwischen 0,00075 und 0,0030 Grm. Eisen in 100 Cubikcentimern.

2) *Die Färbung* obiger Lösungen ist verschieden je nach dem Gehalt an freier Säure und freiem Rhodankalium; je mehr Säure vorhanden ist, um so mehr nuancirt die Lösung in Roth, je weniger Säure zugegen ist, um so brauner wird der Farbenton, um so ähnlicher wird er dem einer essigsauren Eisenoxydlösung. Ein Ueberschuss von Rhodankalium entfärbt die Flüssigkeit um so leichter, je weniger sauer die Eisenlösung ist.

3) *Die Farbe der Complementärplatte* muss je nach der Beschaffenheit der Lösung ein mehr oder weniger grünliches Blau sein.

4) *Die Intensität* der Complementärplatte wählt man am Vortheilhaftesten so, dass ihre zugehörige Constante (c gleich dem Produkt aus der neutralisirenden Flüssigkeitssäule mal Procentgehalt an Eisen) nicht weit von 0,033 sich entfernt.

5) *Das Gewichtsminimum des Eisens*, welches bei genauer Beobachtung aller influirenden Verhältnisse colorimetrisch noch bestimmbar ist, kann man unbedenklich noch unter 0,0001 Milligram. ansetzen, denn bei 0,00075 p. C. und $^1/_{50}$ Genauigkeit sind in 5 Cubikcentimetern 0,0038 Milligrm. Eisen enthalten und davon der 50. Theil $= 0{,}000075 <$ 0,0001 Milligrm.

B. Ammoniakalische Kupferoxydlösungen.

Die zu den Experimenten dienenden Lösungen waren dargestellt durch Uebersättigen sowohl neutraler als saurer Lösungen von salpetersaurem und schwefelsaurem Kupferoxyd und von Kupferchlorid mit Ammoniakflüssigkeit; statt deren hatte man bei einer Lösung kohlensaures Ammoniak benutzt; bei einer andern erfolgte die Uebersättigung mit Ammoniak, nach dem eine bestimmte Menge Eisenchlorid zugefügt war, unter Fällung des betreffenden Eisenoxydhydrats und mit nachgehender partieller Filtration.

Der Kupfergehalt der ammoniakalischen Lösungen stieg von 0,099 bis 0,963 Grm. in 100 Cubikcentimetern,

der Ammoniakgehalt von 0,454 bis 4,545 Grm. Ammoniak. Auf 1 Aequivalent Kupfer kamen freies Ammoniak von 4 bis 53 Aequivalente; die Produkte der Ammoniakprocente mal den Ammoniakäquivalenten betrugen von 2,9 bis 241.

Aus der Prüfung dieser Lösungen waren folgende Schlüsse zu ziehen:

1) Der für die gegenwärtige Einrichtung des Complementärcolorimeters *geeignetste Verdünnungsgrad* der Kupferoxydammoniaksolutionen liegt zwischen 0,05 und 0,2 Grm. Kupfer in 100 Cubikcentimetern Flüssigkeit.

2) Die *Färbung* ist eine rein azur- bis grünlichblaue; die erstere tritt um so schöner hervor, je mehr sich die Flüssigkeit in ihrer Zusammensetzung der Lösung eines Cuprammoniumoxydsalzes nähert, je weniger also das Ammoniakverhältniss von 1 Aequivalent überschritten wird; die letztere Färbung macht sich um so bemerklicher, entweder je gewaltiger der Ammoniaküberschuss ist, oder je mehr Ammoniaksalze in der Lösung sind, wie z. B. die mit kohlensaurem Ammoniak übersättigte Lösung auffallend grün ist. Die Natur der mit dem Kupferoxyd verbunden gewesenen Säure influirt die Färbung kaum.

Die Farbenintensität der Kupferlösungen ist ziemlich abhängig von dem Ammoniakgehalt; im Allgemeinen steigt sie mit den Ammoniakprocenten (in den beobachteten Extremen fast wie 2 zu 3) jedoch so, dass die Wirkung am deutlichsten sichtbar wird, wo hohe Ammoniakprocente mit hohen Ammoniakäquivalenten zusammentreffen. Grosse Mengen von Ammoniaksalzen, wie bei der mit Ammoniakcarbonat übersättigten Lösung schwächen eher die Intensität, als sie zu heben; die Natur der Säure im ursprünglichen Kupfersalz hat keinen bedeutenden Einfluss. Ausfallendes Eisenoxydhydrat reisst einen gewissen Theil Kupferoxyd aus der Lösung nieder, welches nicht wegen mechanischer Hindernisse nicht ausgewaschen werden kann, sondern weil es mit dem Eisenoxyd chemisch zu einer salzartigen Verbindung vereinigt ist.

3) *Die Farbe der Complementärplatte* muss je nach der Beschaffenheit der Kupferlösung ein mehr oder weniger *röthliches* Gelb sein.

4) *Die Intensität der Complementärplatte* wählt man am Vortheilhaftesten so, dass ihre Constanste $c = 2{,}0$ ist oder nahe zu diese Zahl beträgt.

5) *Das Gewichtsminimum des Kupfers*, welches durch das Complementärcolorimeter noch bestimmt werden kann, würde bei 5 Cubikcentimetern Lösung von 0,05 p. C. Kupfergehalt und bei einer Genauigkeit bis nur auf ein Funfzigtheil, etwa auf 0,00005 Grm. zu schätzen sein.

6) *Complementär für stark ammoniakalische Kupferlösungen* sind schwach saure Lösungen von Eisenrhodanid oder stark saure Lösungen von essigsaurem Eisenoxyd.

7) *Im Vergleich mit der Intensität der Eisenrhodanidlösungen* beträgt diejenige der ammoniakalischen Kupferlösungen ungefähr nur den 66. Theil.

8) *Die colorimetrische Analyse* der Kupferverbindungen kann nur dann brauchbare und zuverlässige Resultate liefern, wenn die Beschaffenheit der Objectflüssigkeit nahezu mit derjenigen der Normalflüssigkeit übereinstimmt; in diesem Fall aber ist sie an Eleganz, Bequemlichkeit und Sicherheit mindestens in gleiche Linie mit der optischen Analyse (durch Polarisation) der Zuckerlösungen u. s. w. zu stellen.

9) *Als besonderen Fall*, wo die colorimetrische Analyse der Kupferverbindungen vorzüglichen Nutzen verspricht, erwähne ich die Prüfung der Silbermünzen. Wenn, was nur mit den seltensten Ausnahmen statt hat, dem Silber nur Kupfer zugesetzt ist, so ist es im Resultat gleichgültig, ob der Silbergehalt direct oder aus der Differenz des bestimmten Kupfers gegen das Gesammtgewicht ermittelt wird; in der Ausführung aber ist es bequemer, den Kupfergehalt colorimetrisch festzustellen, und vollkommen genau genug, wenn in 15löthigem Silber das Kupfer auch nur zum 60. Theil zuverlässig bestimmt wird, da sich hieraus der Silbergehalt bis auf den 750. Theil zuverlässig ergiebt.

C. Chromlösungen.

Meine Untersuchungen erstrecken sich:

a) auf Lösungen des reinsten Kalibichromats von

0,3715 Grm. Bichromat = 0,1332 Grm. Chrom (= 1/200 Aequivalent nach H = 1) in 100 Cubikcentimetern, bis zu 0,01859 Grm. Bichromat = 0,00666 Grm. Chrom (= 1/4000 Aequival.) in 100 Cubikcentim.;

b) auf Bichromatlösungen von demselben Gehalt aber durch 1 bis 8 Aequival. Schwefelsäure angesäuert;

c) auf Monochromatlösungen von 1/200 bis 1/2000 Aequival. Chrom in 100 Cubikcentim., aus Bichromat durch titrirte Natronlauge dargestellt;

d) auf stark basische Chromsäurelösungen von 1/100 bis 1/2000 Aequival. Chrom in 100 Cubikcentim., aus Bichromat durch Uebersättigen mit 2 bis 80 Aequival. Natron;

e) auf Lösungen des (violetten) Chromalauns mit 1/50 bis 1/200 Aequivalent Chromoxyd in 100 Cubikcentim. Flüssigkeit.

Aus der Prüfung dieser Lösungen ergiebt sich Folgendes:

a) *für das Kalibichromat:*

1) Bei der gegenwärtigen Einrichtung des Colorimeters ist der *geeignetste Verdünnungsgrad* der, dass die Lösung zwischen 0,0267 Grm. (1/1000 Aequival.) und 0,0066 Grm. (1/4000 Aequival.) Chrom in 100 Cubikcentim. enthält.

2) *Die Lösung* geht bei starker Verdünnung allmählich aus Röthlich-Gelb durch reines Gelb in Grünlich-Gelb über; mit dieser Farbenwandlung steht eine merkliche Intensitätsverminderung in genauestem Zusammenhang, so dass einer Verdünnung auf das 20fache Volum ungefähr eine Intensitätsverminderung auf den 21. Theil entspricht. Zweifelsohne wirkt hier das Verdünnungswasser, wie in den berühmten Versuchen H. Rose's, gleich einer schwachen Basis, welche in je grösserer Menge um so erfolgreicher die freie Säure zu neutralisiren vermag.

3) *Die Farbe der Complementärplatte* muss Violett sein; innerhalb der Beobachtungsgrenzen kann das eine Violett recht wohl zur Neutralisation der verdünnteren wie der concentrirten Lösungen dienen, da deren Farbe nur ganz allmählich sich umwandelt.

4) *Die Intensität der Complementärplatte* wird am Besten *so gewählt*, dass ihre Constante *c* nahezu 0,24 beträgt.

5) *Das Gewichtsminimum des Chroms*, welches als doppeltchromsaures Alkali colorimetrisch noch messbar ist, beträgt bei 0,0066 p. C. Chrom 5 Cubikcentim. Lösung un- 0,0066 Milligrm.

6) *Im Vergleich mit der Intensität des Eisens* in der Eisenrhodanidlösung beträgt diejenige des Chroms im Bichromat ungefähr ein Siebentel, im Vergleich mit *dem Kupfer* in der ammoniakalischen Lösung ungefähr das Neunfache.

b) *Für das mit Schwefelsäure versetzte Bichromat* gilt fast durchaus das über das reine Bichromat Gesagte. In mir unerklärlicher Weise besitzt die angesäuerte Chromlösung nicht nur nicht eine erhöhte Farbenintensität, sondern nach allen meinen übereinstimmenden Versuchen sogar eine, wenn auch unbedeutend, geringere Intensität. Es wird interessant sein, sehr stark saure Lösungen der colometrischen Prüfung zu unterwerfen.

In bedeutenden Verdünnungsgraden findet ebenfalls eine merkbare Farbenabschwächung statt.

c) *Für die Lösungen des Monochromats* stellen meine Versuche Folgendes fest:

1) *Der geeignetste Verdünnungsgrad* dürfte zwischen 0,040 Grm. ($^3/_{2000}$ Aequival.) und 0,010 Grm. ($^3/_{8000}$ Aequival.) Chrom in 100 Cubikcentim. zu suchen sein.

2) *Die Färbung* geht durch bedeutende Verdünnung allmählich aus Grünlich-Gelb in reines Gelb über, so, dass gleichzeitig die Intensität in einem kleineren Verhältniss abnimmt als die Verdünnung wächst. Wir haben in letzterem Punkt eine dem Verhalten der ammoniakalischen Kupferoxydlösungen so wie der Bichromatlösungen entgegengesetzte Erscheinung und zweifelsohne desshalb, weil das zweite Aequivalent Basis, welches durch Vereinigung mit dem Bichromat die Farbenintensität desselben abgeschwächt hatte, durch wachsende Wassermengen mehr und mehr wieder der Chromsäure entzogen wird, während das Verdünnungswasser bei den Kupferlösungen dem intensitätsteigernden Ammoniak, bei den Bichromatlösungen der intensiver färbenden freien Chromsäure entgegentritt. Es verdient hierbei die Eigenthümlichkeit, dass für alle drei

Lösungen die intensivere Farbe zugleich die weniger brechbare ist, gewiss einige Beachtung.

3) *Die Farbe der Complementärplatte* muss ein röthliches Violett sein; es kann dasselbe recht wohl zur Neutralisation concentrirterer und verdünnterer Monochromatlösungen dienen.

4) Die vortheilhafteste *Intensität der Complementärplatte* ist diejenige, bei welcher die Constante *c* nahezu 0,36 beträgt.

5) *Das Gewichtsminimum des im Monochromat bestimmbaren Chroms* steigt bei 0,01 p. C. Chrom und 5 Cubikcentim. Lösung ungefähr auf 0,01 Milligram.

6) *Im Vergleich mit der Intensität des Chroms in den Bichromatlösungen* beträgt diejenige im Monochromat bei den beobachteten mittleren Verdünnungen etwa zwei Drittel. Aus dem eigenthümlichen Verhalten beiderartiger Chromlösungen gegen Verdünnungswasser aber, muss geschlossen werden, dass im Maximum der Concentration mit der grössten Farbenverschiedenheit die bedeutendste Intensitätsverschiedenheit verbunden sei, während mit wachsender Verdünnung beiderartige Lösungen in Nuance und Intensität mehr und mehr sich nähern. Im Maximum der Concentration indess dürfte die Verschiedenheit kaum das Verhältniss von 2 zu 1 erreichen, im Maximum der Verdünnung muss das Verhältniss mehr und mehr das der Gleichheit werden, ohne diese vielleicht je vollständig zu erreichen. Es scheint hiernach auch der Schluss gerechtfertigt, dass eine zwischen dem Mono- und Bichromat liegende Verbindung, also vielleicht das Sesquichromat, unabhängig von der Alles nivellirenden Kraft des Wassers ihre Färbung durch alle Concentrationsgrade hindurch bewahren und dass ihre Intensität rein proportional der Verdünnung abnehmen möge.

d) *die basischen Lösungen der Chromsäure* verhalten sich wie die Lösungen des Monochromats mit dem einzigen Unterschied, dass der intensitätsteigernde Einfluss des Verdünnungswassers durch die Gegenwart überschüssigen Natrons abgeschwächt wird.

e) *Die Lösungen des violetten Chromalauns* bieten der co-

lorimetrischen Prüfung fast unübersteigliche Hindernisse, weil ihre Färbung das Resultat einer nicht vollständigen Farbencomplementation ist und der verbleibende Ueberschuss der einen Farbe wegen bedeutender Absorption des durchfallenden Lichts kaum annähernd bestimmt wer den kann.

Die Farbe der Chromalaunlösungen ist zussammengesetzt aus Bläulichgrün und Roth, je nachdem das Licht verschieden einfällt, tritt die eine oder andre Farbe deutlicher hervor. Gleichzeitig und räumlich getrennt beobachte ich beide Farben, indem ich durch eine eben- und parallelflächig begrenzte Flüssigkeitsschicht hindurch eine vertikale Fenstersprosse vor einem weissen Wolkenhimmel in's Auge fasse; vermöge jener Fehlerhaftigkeit der Accommodation, auf welche als eine weitverbreitete Eigenthümlichkeit des menschlichen Sehapparats in Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie 1852 von mir aufmerksam gemacht worden ist, sehe ich die dem innern Augenwinkel entsprecheude Kante der Fenstersprosse roth, die äussere Kannte grün gesäumt, wie mir überhaupt unter ähnlichen Verhältnissen von zwei in einem durchsichtigen Medium enthaltenen Farben die brechbarere dem äussern, die weniger brechbare dem innern Augenwinkel zugekehrt erscheint.

Als Resultante ihrer zwei Farben zeigt die Chromalaunlösung für gewöhnlich ein düstres Blaugrün, während sie in Cylindergläsern von gewissem Krümmungshalbmesser in der Mitte ein dunkles Violett und nur am Rande das Grün zeigt. Man könnte meinen, dass in der wässrigen Lösung allzeit ein gewisser Theil des Alauns in die grüne Modification übergeführt ist, welche mit der rubinrothen Farbe des unveränderten Alauns complementäre Phänomene hervorbringt. Ich hoffe im weitern Verlauf meiner Untersuchungen hierüber in Klarheit zu kommen.

Für die colorimetrische Analyse hebe ich aus vorstehender Abhandlung über die Farbenverhältnisse der Chromlösungen folgendes hervor:

1) Die sauren Chromsäurelösungen sind wegen grösserer Intensität und Constanz der Färbung zu colorimetri-

schen Bestimmungen geeigneter als die neutralen und basischen.

2) Der zu prüfenden Flüssigkeit muss die möglichst gleiche Beschaffenheit mit der Normalflüssigkeit gegeben werden.

3) Mit Anwendung titrirter Chromsäurelösungen können Bleioxyd, Baryt, u. s. w., auf gewissen Umwegen auch Schwefelsäure und zu obigen Basen sich ähnlich verhaltende Säuren durch das Colorimeter quantitativ bestimmt werden.

XXVII.

Ueber das Trocknen der zu analysirenden Substanzen.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(A. d. Ber. d. k. k. Akad. d. W.)

Ich habe vor einiger Zeit der kaiserl. Akademie eine Untersuchung über Saponin und Aesculin vorgelegt, die ich mit Herrn Dr. Schwarz in Gemeinschaft ausgeführt habe. Beide Substanzen wurden in der Zwischenzeit von anderen Chemikern untersucht, das Saponin von Overbeck und von Bolley, das Aesculin von Zwenger. Sowohl Overbeck als Bolley erhielten bei der Analyse des Saponin andere Zahlen als ich und Dr. Schwarz. Die Analyse des gelatinösen Körpers, der durch Einwirkung von Säuren in der Wärme aus Saponin neben Zucker entsteht, gab Bolley ebenfalls andere Resultate als wir erhalten hatten, dagegen fand Overbeck für diesen Körper dieselbe procentische Zusammensetzung wie wir. Ich setze der Uebersicht halber die Zusammenstellung der verschiedenen Analysen neben einander, wie sie Bolley selbst gegeben hat.

Saponin aus Gypsophila Stuthium.

	Overbeck.	Bolley.	Aus Senega. Bussy.	F. Rochl. u. Schwarz.	Bolley.
C	46,81	48,58	51,0	52,54	52,96
H	7,51	6,74	7,4	7,57	6,10
O	45,68	44,68	41,6	40,19	40,94

Spaltungsprodukt des Saponin.

	Aus Rosskastanien. Fremy.	Senega. Bolley.	Gypsophila. Bolley.	Overbeck.	F. Rochl. u. Schwarz. bei 120°.
C	57,26	59,20	60,02	63,30	63,35
H	8,35	7,70	7,60	8,76	8,57
O	34,39	33,10	32,38	27,94	28,08

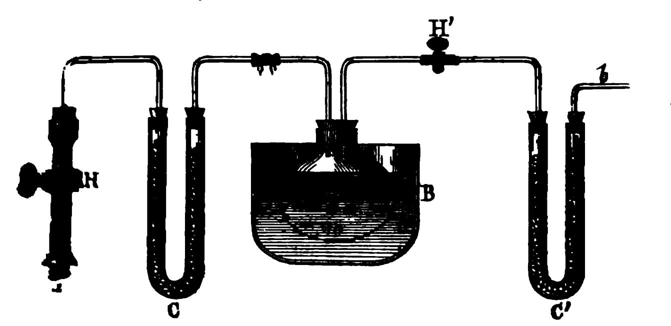
Bolley macht in seiner Abhandlung darauf aufmerksam, dass die Differenzen nicht auf das Austreten von mehr oder weniger Wasser zurückführbar sind. Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Rosskastanien, die bald vollendet sein wird, hatte ich es abermals mit einem Stoff zu thun, der Saponin genannt wird. Ich suchte den Grund der Differenzen bei dieser Gelegenheit zu ermitteln, und glaube, dass es nicht überflüssig ist, darüber ein paar Worte zu sprechen.

Die Quelle der Differenzen ist das Trocknen der Substanzen. Nicht nur das Saponin, sondern viele andere Körper verändern bei dem Trocknen ihre Zusammensetzung, ohne dabei eine sichtbare Veränderung zu erleiden. Ich habe mehrere Stoffe, die früher analysirt wurden, in dieser Beziehung untersucht und bei denselben bei einem geänderten Verfahren des Trocknens, eine andere Zusammensetzung als früher gefunden.

Ich beschreibe hier kurz den Apparat, dessen ich mich gegenwärtig zum Trocknen bediene, weil er leicht zu construiren ist, wenig kostet und es möglich macht eine Substanz innerhalb einer Stunde vollkommen zu trocknen.

Der Hahn *H* wird bei *a* auf die Luftpumpe geschraubt, bei *b* ist der Apparat mit einem Gefässe, das mit Kohlensäure gefüllt ist, durch ein Rohr von vulcanisirtem Kautschuk verbunden. Als Gefäss dient am besten ein Sack von Kautschuk. Bei *B* ist ein Oelbad, dessen Temperatur durch ein Thermometer ersichtlich, in dem Bade befindet

... Gefäss von starkem Glas mit weiter Mündung *S* ... dazu dient, die zu trocknende Substanz in einem



Glasrohr hineinzubringen. Durch Pumpen, während der Hahn *H* geöffnet ist, wird in *S* die Luft verdünnt, durch Oeffnen des Hahnes *H'* nachdem *H* geschlossen wurde, füllt sich der Apparat mit Kohlensäure. Durch wiederholtes Auspumpen in dieser Weise wird der Apparat gänzlich mit Kohlensäure gefüllt. Man schliesst darauf den Hahn *H'* und pumpt aus. Hierauf erhitzt man das Oelbad auf den beliebigen Temperaturgrad, während von Zeit zu Zeit durch den Hahn *H'* Kohlensäure zugelassen wird, die in dem Chlorcalciumrohr *C'* getrocknet wird, worauf der Hahn *H'* geschlossen, der Hahn *H* geöffnet und die Kohlensäure ausgepumpt wird, die ihre aufgenommene Feuchtigkeit in dem Chlorcalciumrohr *C* abgiebt.

Im luftleeren Raume erhitzt, geben die Substanzen schnell Wasser ab, das durch die trockne Kohlensäure weggeführt wird. Eine Oxydation ist dabei unmöglich, das Trocknen ist in kurzer Zeit vollendet.

Ich führe hier die Analyse des reinen Aesculin an, das auf diese Weise getrocknet, von Herrn Kawalier in meinem Laboratorium analysirt wurde.

0,2687 Aesculin gaben 0.5135 Kohlensäure und 0,1209 Wasser oder in 100 Theilen:

C	52.11
H	4.99
O	42.90
	100.00

...setzung habe ich und Dr. Schwarz ...sen von Zwenger sind daher nicht

weiter zu berücksichtigen. Die Formel, welche ich für das Aesculin und Aesculetin aufgestellt habe, werden durch die Zusammensetzung eines Körpers bestätigt, welcher entsteht, wenn Aesculin mit Barytwasser gekocht wird, so wie durch die Zusammensetzung der prachtvollen Farbestoffe, die aus dem Aesculetin erzeugt werden können und in einer bestimmten Beziehung zum Orcein stehen. Alle diese Produkte lassen sich mit der Formel des Aesculin von Zwenger nicht in Einklang bringen.

XXVIII.

Ueber das Vorkommen von Inosit, Harnsäure, Taurin und Leucin im Lungengewebe.

Von

Dr. A. Cloetta.

(Aus dem IV. Bd. der Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Zürich.)

In den Verhandlungen der zürcherischen Naturforschenden Gesellschaft Bd. III, Seite 402, habe ich einen organischen krystallinischen Körper beschrieben, den ich aus dem Lungensafte erhalten hatte. Die Quantität, über die ich damals verfügen konnte, war zu gering, als dass die Zusammensetzung hätte festgestellt werden können, auch war es mir nicht gelungen ihn vollkommen rein zu erhalten, denn es hat sich jetzt herausgestellt, dass derselbe keinen Stickstoff enthält, und dass die früher beobachtete Ammoniakentwicklung beim Glühen im Glasrohr von einer kleinen Quantität beigemengter Harnsäure, die sich in *Weingeist* gelöst hatte, herrührte. Die Zusammensetzung der reinen Verbindung stimmt mit der des Inosits überein.

Obwohl ich bei meiner neuen Untersuchung de

gensaftes gegen 50 Pfund Ochsenlungen in Arbeit genommen und mich bemüht habe, die Lungensäure Verdeil's*) daraus abzuscheiden, so ist mir dieses doch in keiner Weise geglückt; ich habe vielmehr die Ueberzeugung gewonnen, dass keine besondere Lungensäure existirt, und dass das, was Verdeil dafür hielt, nichts anders ist als Taurin. Ausser Inosit, Harnsäure und Taurin fand ich in der Lungenflüssigkeit noch Leucin; Tyrosin und Glycin konnte ich bis jetzt nicht darin nachweisen.

Die Untersuchung des Lungensaftes wurde in folgender Weise ausgeführt:

Frische, gehackte Ochsenlungen wurden bei kühler Temperatur mit destillirtem Wasser 12—18 Stunden lang in Berührung gelassen und häufig umgerührt. Die Flüssigkeit wurde dann abgepresst und zur Coagulation von Elweiss und Blutfarbstoff unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure erhitzt. Die durch ein feines Colatorium geseihte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade auf $^1/_{10}$ ihres Volums abgedampft, mit Bleizuckerlösung gefällt und filtrirt. Der Niederschlag, der an kochenden Weingeist nichts abgab, wurde nicht weiter untersucht. In dem klaren gelbgefärbten Filtrat enstand auf Zusatz von basischessigsaurem Bleioxyd ein voluminöser Niederschlag, aus welchem Harnsäure und Inosit gewonnen wurden; die davon getrennte Flüssigkeit enthielt im Wesentlichen ausser einer nicht unbeträchtlichen Menge amorpher Materie noch Taurin und Leucin.

Der durch basich-essigsaures Bleioxyd entstandene Niederschlag wurde einige Male gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit schieden sich im Verlauf von 24 Stunden viele kleine, weisse krystallinische Körner ab, die unter dem Mikroskop die Formen der Harnsäure zeigten und sich als solche durch ihr Verhalten gegen Säuren, Ammoniak, fixe Alkalien und durch die Murexidprobe unzweifelhaft zu erkennen gaben.

---

*) *Compt. rend.* *XXXVIII. 604.* Dies Journ. LV, 186. Annalen Chemie und Pharmacie. LXXXI, 334.

Die von der Harnsäure getrennte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade so weit verdampft, bis eine Probe derselben, mit Alkohol versetzt, sich bleibend trübte. Darauf wurde die ganze Flüssigkeit mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt und bis zum Verschwinden der Trübung erwärmt. Nach 1—2 Tagen setzte sich am Boden und der Wand des Gefässes eine krystallinische Masse ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden konnte. Die aus heissgesättigter, wässeriger Lösung angeschossenen Krystalle sind rhombische Prismen, deren stumpfer Winkel 138° 52′ misst. Sie bedürfen zur Lösung 6,5 Wasser bei 24° C.; in Aether und kaltem Weingeist sind sie unlöslich; sie lösen sich dagegen in kochendem verdünnten Weingeist, und scheiden sich beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen wieder ab. Die Krystalle haben einen rein süssen Geschmack, an der Luft werden sie bald durch Verwittern weiss und undurchsichtig; bei 100° entweicht das Krystallwasser vollständig. Beim vorsichtigen Erhitzen auf dem Platinblech schmelzen sie ohne sich zu färben, und beim raschen Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch; stärker erhitzt verbrennen sie ohne einen Rückstand zurükzulassen. Concentrirte Schwefelsäure schwärzt die Krystalle beim Erwärmen, verdünnte Säuren und Alkalien sind selbst bei der Siedhitze ohne Einwirkung; mit einer Lösung von weinsaurem Kupferoxyd und Kali erhitzt, entsteht eine grüne Lösung, aus der sich nach einiger Zeit ein lockerer, grünlicher Niederschlag abscheidet, während die darüber stehende Flüssigkeit wieder blau wird; filtrirt man diese ab und kocht sie wieder auf, so bemerkt man denselben Farbenwechsel.

Die bei 100° getrocknete Substanz wurde mit granulirtem Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt.

0,270 Grm. gaben 0,396 Grm. Kohlensäure und 0,163 Wasser.

Die Verbindung enthält demzufolge Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten; nimmt man darin 12 Aeq. Kohlenstoff an, so gelangt man zu der

Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$. Versuch und Rechnung stimmen sehr genau überein:

		Berechnet.		
12 Aeq.	Kohlenstoff	72	40,00	40,00
12 „	Wasserstoff	12	6,67	6,71
12 „	Sauerstoff	96	53,33	53,29
		180	100,00	100,00

0,4545 Grm. farbloser durchsichtiger Krystalle verloren ferner bei 100° 0,075 Grm. an Gewicht = 16,5 p. C. Die Zusammensetzung der lufttrocknen Verbindung wird demnach durch die Formel

$$C_{12}H_{12}O_{12} + 4 \text{ aq.}$$

ausgedrückt; der berechnete Wassergehalt beträgt 16,7 p. C. der von dem gefundenen wenig abweicht.

Aus der Analyse und den allgemeinen Eigenschaften dieses Körpers geht klar hervor, dass er derselbe ist, den Scheerer*) zuerst in den Muskeln aufgefunden und Inosit genannt hat; auch das Verhalten gegen Salpetersäure, Ammoniak und Chlorcalcium beim Erhitzen stimmte genau mit Scheerer's Angaben überein. Durch diese Reaction und durch den Farbenwechsel, den man beim Kochen mit alkalischer Kupferlösung beobachtet, wird sich der Inosit immer leicht erkennen lassen. Bisher war aber eine sehr wichtige Eigenschaft des Inosits, nämlich seine Verbindbarkeit mit Bleioxyd, übersehen worden; die Auffindung und Abscheidung desselben aus thierischen Flüssigkeiten wird durch dies Verhalten auf sehr einfache und rasche Weise ermöglicht, und ich behalte mir vor, diese Methode bei einer Untersuchung der Organe, die kürzlich von Staedeler und Frerichs auf Leucin und Tyrosin untersucht worden sind, in Anwendung zu bringen, da es nicht unwahrscheinlich ist, dass der Inosit sich ebenso verbreitet findet, wie die genannten krystallinischen, stickstoffhaltigen Stoffe, und durch diese Nachweisung ein weiterer wichtiger Beitrag zur Lehre vom Stoffwechsel geliefert werden könnte.

Neutrales essigsaures Bleioxyd lässt die Inositlösung

*) Annalen d. Chemie und Pharmacie LXXIII, 323; LXXXI, 375.

ungetrübt; auf Zusatz von Bleiessig entsteht dagegen eine durchsichtige Gallerte, die wenige Augenblicke darauf weiss wird und ganz das Ansehen von Kleister bekömmt. Ich habe versucht, die Zusammensetzung dieser Verbindung auszumitteln. Der Niederschlag wurde sogleich auf einem Filtrum gesammelt und in einem eigens construirten Apparate in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas zuerst mit kohlensäurefreiem Wasser, dann mit verdünntem Weingeist vollständig ausgewaschen. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, stellte die Verbindung eine gelbliche, leicht pulverisirbare Masse dar. Sie wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das schwefelsaure Bleioxyd mit schwachem Weingeist anhaltend gewaschen, und aus dem Gewicht des bei 100° getrockneten Bleisulfates die Zusammensetzung der Inositverbindung berechnet. Die Analyse führte annähernd zu dem Verhältniss $C_{12}H_{12}O_{12} + 5PbO$:

	Gefunden.	Berechnet.
Inosit	23,5	24,4
Bleioxyd	76,5	75,6
	100,0	100,0

Leider war nicht genug Material vorhanden, um eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung zu machen, was um so wünschenswerther gewesen wäre, da das gefundene Verhältniss ein ungewöhnliches ist. Ich halte es für wahrscheinlich, dass bei der Fällung der Inositlösung mit basisch-essigsaurem Bleioxyd zunächst eine weniger basische Verbindung entsteht, und dass derselben während des Waschens, das wegen der Beschaffenheit des Niederschlags sehr lange fortgesetzt werden muss, ein Theil des Inosits entzogen wird.

Der durch basisch-essigsaures Bleioxyd gefällte Lungensaft enthält, wie ich bereits angeführt habe, noch Taurin und Leucin. Um diese Körper daraus abzuscheiden, wurde zunächst das überschüssig zugesetzte Blei durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz verdampft. Der Rückstand war sehr reich an essigsauren Alkalien; zur Entfernung derselben wurde deren Auflösung in schwa-

chem kalten Weingeist mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, ein kleiner Ueberschuss der letztern aus der von den schwefelsauren Alkalien abfiltrirten Flüssigkeit durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser entfernt, und die klare Lösung soweit eingedampft, bis ein gleiches Volumen absoluten Alkohols eine bleibende Trübung darin hervorbrachte. Es wurde dann die ganze Flüssigkeit mit Alkohol in dem angegebenen Verhältniss vermischt und erwärmt, worauf die Trübung verschwand. Nach einigen Tagen hatten sich an der Wand des Gefässes concentrisch gruppirte Nadeln abgeschieden, die durch Umkrystallisiren gereinigt wurden. Beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt dieser Körper in ziemlich grossen glasglänzenden Prismen; beim Vermischen der kalt gesättigten Lösung mit Weingeist schied er sich in zarten, einige Millimeter langen Nadeln aus. Die Krystalle waren luftbeständig, geruch- und geschmacklos; sie lösten sich ziemlich leicht im Wasser, wenig in heissem Weingeist, nicht in absolutem Weingeist und Aether. Die wässerige Lösung zeigte keine merkliche Reaction; auf befeuchtetem Lakmuspapier erzeugten dagegen die zerriebenen Krystalle eine vorübergehende Röthung. Auf Platinblech verbrannten sie vollständig; bei 100° veränderten sie ihr Gewicht nicht; im Glasrohr erhitzt, decrepetirten sie etwas, schmolzen dann unter Schäumung und Schwärzung und Entwicklung von Schwefelwasserstoff, zugleich nach verbrennendem Haar riechend; dabei bildete sich ein schwefelgelbes Sublimat und darüber farblose ölförmige Tropfen. Durch Kochen der Krystalle mit concentrirter Kalilauge, der ein Tropfen essigsaures Bleioxyd zugesetzt war, liess sich der Schwefelgehalt nicht nachweisen. Concentrirte Schwefelsäure löste die Krystalle mit Leichtigkeit, die farblose Lösung konnte bis nahe zum Siedpunkte der Säure erhitzt werden, ehe eine schwache Bräunung eintrat. Mehrere Versuche, die ich zur Darstellung einer Silberverbindung anstellte, führten zu einem negativen Resultate.

Die Form der Krystalle und alle Eigenschaften derselben stimmen vollkommen überein mit denen des Tau-

rins; denn auch das aus Ochsengalle dargestellte Taurin röthet, wie ich gefunden habe, vorübergehend das angefeuchtete Lakmuspapier. Um aber jeden Zweifel über die Identität der von mir aus der Lungenflüssigkeit erhaltenen Krystalle mit Taurin zu beseitigen, habe ich es für nöthig gehalten, den Stickstoff- und Schwefelgehalt derselben zu bestimmen. Folgendes sind die von mir erhaltenen analytischen Resultate:

0,202 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Krystalle wurden mit einer Mischung von reinem Aetzkalk und Salpeter in einem Glasrohr verbrannt, der Inhalt in Wasser und Salzsäure gelöst und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Der gesammelte schwefelsaure Baryt wog 0,388 Grm.

0,213 Grm. derselben Krystalle gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk 0,379 Grm. Ammoniumplatinchlorid.

Die Verhältnisse führen zu der Formel des Taurins, $C_4H_7NS_2O_6$, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

					Gefunden.
4	Aeq.	Kohlenstoff	24	19,2	—
7	„	Wasserstoff	7	5,6	—
1	„	Stickstoff	14	11,2	11,2
2	„	Schwefel	32	25,6	26,4
6	„	Sauerstoff	48	38,4	—
			125	100,00	—

Nach dem Mitgetheilten wird es keiner weitern Erörterung mehr bedürfen, dass der schwefel- und stickstoffhaltige Körper, den Verdeil (l. c.) im Lungenparenchym aufgefunden und für eine eigene Säure gehalten hat, nichts anderes ist als Taurin. Ohne Zweifel hat Herr Verdeil das Verhalten desselben gegen feuchtes Lakmuspapier beobachtet, und daher auf eine wirkliche Säure geschlossen; dass es ihm gelungen sei, krystallisirbare Salze damit darzustellen, muss ich um so mehr bezweifeln, da weder in der vor 3 Jahren erschienenen Mittheilung des Herrn Verdeil noch später irgend etwas Näheres darüber angegeben ist; es scheinen somit Vermuthungen für Thatsachen gesetzt worden zu sein, was hier um so weniger

zu entschuldigen sein dürfte, da Herr Verdeil seiner hypothetischen Lungensäure, wegen ihrer grossen Neigung, sich mit Basen zu vereinigen und die Kohlensäure aus kohlensauren Salzen auszutreiben, eine besonders wichtige Stelle bei der Respiration zuschreibt.

Das Glycin steht jedenfalls in naher Beziehung zum Taurin; ich vermuthete daher, dass es das Letztere im Lungensafte begleiten möchte und suchte dieses auf folgende Weise zu ermitteln. Die weingeistige Lösung, aus der sich das Taurin abgeschieden hatte, wurde im Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Bleioxydhydrat gekocht, und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom aufgenommenen Blei befreit und zur Syrupconsistenz verdampft. Der Syrup hatte aber keinen süssen Geschmack, und ich konnte mit Hülfe des Mikroskops selbst nach längerer Zeit keine Krystalle, die dem Glycin ähnlich waren, darin entdecken. Dagegen zeigten sich zahlreiche concentrisch schattirte Kugeln, wie sie Frerichs und Städeler als charakteristisch für das Leucin beschrieben haben. Büschel- oder garbenförmige Tyrosinkrystalle waren nicht vorhanden.

Um das Leucin zu isoliren, wurde der Syrup möglichst weit abgedampft und mit absolutem Alkohol ausgekocht. Die klare Lösung wurde verdampft und der Rückstand, nachdem das Leucin angeschossen war, wiederholt zwischen befeuchtetem Fliesspapier gepresst, um beigemengte amorphe Materie zu entfernen. Das zurückbleibende schwach gelbliche Leucin wurde durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten, und gab sich dann durch das wollige Sublimat, das beim Erhitzen im offenen Glasrohr entstand, unzweifelhaft als solches zu erkennen. Zu einer Analyse reichte das gewonnene Leucin nicht hin; sie erschien mir auch im vorliegenden Falle als ganz überflüssig.

Da sich der Lungensaft rascher wie irgend eine andere thierische Flüssigkeit zu zersetzen scheint, und von dem Beginn meiner Arbeit bis zur Krystallisation des Leucins eine geraume Zeit verstrichen war, ausserdem auch von Frerichs und Städeler in dem Lungensafte einer apoplektischen Frau kein Leucin nachgewiesen werden konnte, so war es möglich, dass das von mir in der

Ochsenlunge gefundene, durch einen Zersetzungsprocess entstanden war. Auf den Wunsch des Herrn Professor Städeler habe ich daher noch ein Mal einige Ochsenlungen in Untersuchung genommen, und die Arbeit möglichst beschleunigt, wobei ich zugleich auf alle übrigen bereits erwähnten krystallinischen Körper Rücksicht nahm. Auch jetzt wurden Harnsäure, Inosit, Taurin und Leucin nachgewiesen, und ich halte daher die Präexistenz dieser Körper im Lungenparenchym für ganz unzweifelhaft. Dass das Leucin in der Lunge einer apoplektischen Frau nicht aufgefunden wurde, könnte seinen Grund darin haben, dass es bei gewissen Krankheiten nicht darin vorkommt; wahrscheinlicher möchte es aber sein, dass der Saft aus einer menschlichen Lunge nicht zur sichern Nachweisung desselben ausreicht, denn wie es aus dem Mitgetheilten hervorgeht, findet es sich auch im Lungensafte des Ochsen keineswegs in erheblicher Menge. Weitere Vermuthungen hierüber auszusprechen, möchte gegenwärtig aber um so weniger am rechten Ort sein, da bereits im Zürcher Laboratorium vergleichende Versuche mit gesunden und kranken Lungen angestellt werden, und es vorauszusehen ist, dass jede Unsicherheit über diesen Gegenstand alsbald gehoben sein wird.

XXIX.

Einwirkung der Salpetersäure auf Terpenthinöl.

Von

L. Svanberg und **F. L. Ekman.**

(Im Auszug aus *Oefvers. af Akadem. Förhandl.* 1854. No. 9.)

Da die neuern Untersuchungen Bromeis', Rabourdin's und Caillot's über die Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf Terpenthinöl so wenig Uebereinstimmung

unter einander darboten und namentlich die Caillot's manche Zweifel erweckten, so haben die Verf. von Neuem jene Untersuchungen aufgenommen.

Das Terpenthinöl, dessen sie sich bedienten, war französisches und wurde von ihnen mit Wasser umdestillirt. Dabei blieb ein leicht schmelzbarer, in Kali und Ammoniak unlöslicher harzartiger Körper im Rückstand und das übergegangene Wasser enthielt Ameisensäure.

Das rectificirte Oel wurde mit seinem 4—5-fachen Gewicht reiner Salpetersäure, die zuvor mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt war, so lange erhitzt, als noch rothe Dämpfe entwichen. Diese enthielten unter andern Gasen auch Blausäure, wie Caillot angiebt. Im Rückstand blieb ein rothgelbes, sprödes Harz und eine saure, gelbe Flüssigkeit; beide wurden wie folgt behandelt.

I. Der *harzartige Rückstand* löste sich in warmem Alkohol bis auf eine kleine Menge eines dunkelgefärbten Körpers, der im Alkohol nicht einmal aufweichte, sondern beim Kochen zerbröckelte. Der in warmem Alkohol unlösliche Theil löste sich theilweis in Ammoniak und noch besser in Kalilauge. Von diesem Rückstand meldet Caillot gar nichts, bemerkt aber, dass nach Behandlung des Harzes mit warmem Alkohol Terephtalsäure ungelöst bleibe; von dieser Säure fanden jedoch die Verf. keine Spur.

Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schied sich ein Theil des Harzes als ein gelber Niederschlag aus, der in warmem Alkohol nur sehr wenig wieder löslich war, bei 100° noch nicht weich wurde und einen höhern Schmelzpunkt als die andern Harze hatte. Dieses sollte nach der angegebenen Bereitungsart Caillot's αHarz sein, aber damit stimmt nicht die Löslichkeit desselben in schwacher Kalilauge oder Ammoniak, die das von Caillot erwähnte nicht besitzt. Setzt man die Lösung dieses Harzes eine Zeit lang der Luft aus, so bildet sich der oben erwähnte dunkelfarbige in warmem Alkohol unlösliche (huminartige?) Körper.

Der in kaltem Alkohol gelöst bleibende Theil des Harzes wird durch Wasser ausgefällt. Wird dann der verdünnte Alkohol verdunstet, so hinterlässt er noch ein

Harz, welches mit warmem Wasser behandelt eine gelbe Lösung giebt, und diese fällt nicht die Erdsalze, aber mehre Metallsalze, z. B. $FeCl_3$, $\dot{P}b\bar{A}$, $\dot{A}g\dddot{N}$ und $\dot{H}g\dddot{N}$ mit lichtgelber Farbe. Die wässrige Lösung hinterliess beim Verdunsten ein wenig leichtschmelzbares Harz, aber keine Terebenzinsäure, wie Caillot bemerkt.

Das aus der kalten alkoholischen Lösung gefällte und mehrmals mit Wasser digerirte Harz löst sich leicht zum grössern Theil in kaltem Ammoniak mit schwarzbrauner Farbe. Die Lösung lässt, wenn sie Kohlensäure anzieht, das Harz wieder fallen und wenn sie mit Schwefelsäure versetzt wird, so entwickelt sich ein eigenthümlich starker Geruch und das Harz scheidet sich in hellen spröden Klumpen aus. Das in reinem Wasser etwas lösliche Harz macht den grössten Theil des nach Behandlung des Terpenthinöls mit Salpetersäure in der Retorte gebliebenen harzartigen Rückstandes aus und beträgt weit mehr, als die andern Harze zusammengenommen. Es wird bei 80° weich, schmilzt bei 100° und scheint mit Caillot's γHarz identisch, wiewohl es fraglich ist, ob es ein unvermengtes reines Produkt sei.

Wenn kaltes Ammoniak aus dem durch Wasser aus der kalten alkoholischen Lösung Gefällten nichts mehr auszieht, so löst sich fernerhin ein Theil in warmem Ammoniak und was dann ungelöst bleibt, besteht nach dem Auswaschen mit saurem und mit reinem Wasser aus einem bei 50° erweichenden und bei 90—95° schmelzenden Harz, Caillot's βHarz, aber es ist nicht rein, denn es wird von warmer Kalilauge nur theilweis aufgenommen.

II. Die *saure gelbe Flüssigkeit* (s. oben), im Wasserbad bis zur Syrupdicke abgedampft, entwickelte reichlich Gas, und um weitere Zersetzung durch die überschüssig vorhandene Salpetersäure zu verhüten, wurde sie mit viel Wasser verdünnt. Dabei schied sich etwas eines weissgelben flockigen pechähnlichen Niederschlags (A) von angenehmem Mandelgeruch aus, welcher nach Caillot hauptsächlich die Terephtal- und Terebenzinsäure enthalten sollte. Er wurde, um letztere Säure auszuziehen, wieder-

holt mit kochendem Wasser behandelt, die erkaltende Lösung jedoch setzte auch beim Verdunsten keine Terebenzinsäure, sondern nur jene pechartige Substanz neben Harz ab.

Um die Terephtalsäure zu suchen, wurden die eben erwähnten Ausscheidungen sammt dem in Wasser ungelöst Gebliebenen mit kaltem Alkohol digerirt, welcher ein bei gewöhnlicher Temperatur weiches Harz auszog, das auch in kochendem Wasser sich löste und aus seiner weingeistigen Lösung durch Wasser nicht fällbar war. Dieses Harz giebt die Niederschläge von gelber Farbe und pechartiger Consistenz.

Der Rückstand von der eben erwähnten Behandlung war nun reiner weiss, löste sich bis auf einen kleinen Antheil in Ammoniak mit schwarzbrauner Farbe, welche durch Thierkohle nicht entfärbt werden konnte, schied sich bei Zusatz von Schwefelsäure als weisses Pulver aus, dieses löste sich aber in Ammoniak wieder mit schwarzbrauner Farbe. So wie man diese Substanz durch Fällung aus ihrer ammoniakalischen Lösung erhält, ist sie hellgelbweiss, unkrystallinisch, geschmacklos und backt leicht zusammen. Sie löst sich theilweis in kochendem Alkohol, ohne dass das Ungelöste seine Farbe verliert, und die Lösung setzt beim Erkalten ein anscheinend krystallinisches Pulver ab. Wird das Ammoniaksalz verdunstet, so scheiden sich Büschel mikroskopischer Nadeln aus, aber man kann sie wegen zu grosser Leichtlöslichkeit nicht reinigen. Mit Baryt- und Kalkerdesalzen giebt es in concentrirten Lösungen krystallinische Niederschläge, mit $FeCl_3$, $\dot{P}b\bar{A}$ und $\dot{P}b\dddot{N}$ auch in verdünnten Lösungen amorphe gelbweisse Fällungen. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt die Säure nicht, sondern giebt sinen weissen unangenehmen brenzlich riechenden Rauch und hinterlässt eine Kohle, die später verglimmt. Im Glasrohr erhitzt, entweicht Wasser und Kohlensäure, es macht sich ein angenehmer cyanähnlicher und dann ein brenzlicher Geruch bemerkbar, es bleibt Kohle zurück und bildet sich ein weisses, mit gelber Flüssigkeit imprägnirtes Sublimat.

Letzteres hinterlässt beim Erhitzen ein wenig Kohle und liefert dann ein unverändert flüchtiges Sublimat. Aus dem Letzteren kann man mit warmem Wasser leicht eine in Nadeln krystallisirende Säure ausziehen, während eine andere Säure unlöslich zurückbleibt, sich aber in Ammoniak löst und damit ein in dünnen Tafeln krystallisirendes Salz giebt. Wird dessen verdünnte Lösung mit Säuren versetzt, so scheidet sich die Säure als weisses krystallinisches Pulver aus.

Wenn das oben erwähnte Sublimat vor der Behandlung mit Wasser nicht umsublimirt war, so scheiden sich aus der wässrigen Lösung grössere Krystalle einer Säure aus, die von den beiden zuletzt angeführten ganz verschieden zu sein scheint.

Obwohl eine Atomgewichtsbestimmung und genauere Analyse mit den genannten Salzen nicht vorgenommen werden konnte, so zeigt doch ihr anderweitiges Verhalten, dass keine derselben mit Caillot's Terephtalsäure übereinstimmt und dass daher letztere zweifelhaft ist.

III. Die von dem oben erwähnten, durch Wasser gefällten Niederschlag (A) abgeschiedene gelbe Flüssigkeit setzte nach dem Eindampfen in der Ruhe Krystalle ab, die theils lang und nadelförmig, theils kleiner und verworren waren. Die von diesen Krystallen abgegossene Mutterlauge lieferte bei weiterer Concentration eine reichliche Krystallisation in Blättern, und die Mutterlauge davon gab beim Einengen einen dicken fadenziehenden Syrup, der beim Erkalten erhärtete, bei Zusatz von Wasser aber sich völlig darin löste.

Von den auskrystallisirten Säuren löste sich ein Theil leicht in Wasser, der andere Theil erst in mehr Wasser in der Wärme und setzte sich beim Erkalten der Lösung schnell wieder ab. Auf diese Weise wurde durch mehrmaliges Lösen und Ausscheiden die schwerlösliche Säure gereinigt und hatte nun folgende Eigenschaften:

Sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, besser in warmem Alkohol, weniger leicht in Aether löslich. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt sie in langen *Quadratoctaëdern* mit oben abgestumpften

Kanten und Ecken. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Farbenänderung und krystallisirt daraus beim Verdünnen wieder heraus; in Salpetersäure löst sie sich leicht und wird beim Verdunsten unverändert wieder erhalten. Schon bei 100° beginnt sie sich zu verflüchtigen und bei höherer Temperatur sublimirt sie in platten Octaëdern mit stark abgestumpften Ecken. Bei 168° schmilzt sie und scheint darnach nicht mehr unverändert sublimirt werden zu können, wiewohl sie durch das Schmelzen keine wesentliche Veränderung zu erleiden scheint, denn sowohl die geschmolzene als auch die sublimirte Säure liefert beim Krystallisiren aus Wasser wieder dieselben Krystalle. Bei 190° zersetzt sich die Säure in Kohlensäure und eine farblose ölartige Flüssigkeit unter Hinterlassung von ein wenig Kohle, welche bisweilen bei der Destillation mit übergerissen wird und das Destillat braun färbt. Die ölartige Flüssigkeit reagirt sauer, benetzt sich nicht mit wenig Wasser, löst sich aber in grösserer Menge und erstarrt mit wenig Ammoniak zu einer salzartigen Masse, die sich in mehr Ammoniak löst, ohne nachher zu krystallisiren.

Die angeführten Eigenschaften der krystallisirten Säure stimmen mit den bekannten der Terpenthinsäure Bromeis' überein und die der ölartigen Brenzsäure mit Rabourdin's Pyroterebinsäure. Letztere scheint zweibasisch zu sein, ihr Silbersalz bildet mikroskopische Krystalle und ihr Ammoniaksalz fällt die Lösungen von $\dot{P}b\bar{A}$, $\dot{H}g\bar{A}$, SnCl und $FeCl_3$.

Die *Terpenthinsäure* verbindet sich mit Basen zu neutralen und sauren Salzen, sie treibt Kohlensäure aus Salzen und bildet dann mit deren Basen stets das saure Salz. Die sauren Salze reagiren schwach sauer, die neutralen etwas alkalisch auf Lakmuspapier. Folgendes Verhalten der terpenthinsauren Salze ist durch Versuche ermittelt:

Das *saure Kalisalz* krystallisirt nicht, trocknet vielmehr zu einer gummiähnlichen Masse ein, die an der Luft deliquescirt.

Das saure Natronsalz krystallisirt ebenfalls nicht, deli-

quescirt aber nicht. Es wurde durch Zusatz von kohlensaurem Natron zur Säure bereitet, so lange noch Kohlensäure fortging.

Das *saure Ammoniaksalz* bildet sich, wenn die Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak verdunstet. Es ist leicht löslich und wird in feinen Nadeln erhalten. Das neutrale Salz ist nicht mit Sicherheit dargestellt.

Das *saure Barytsalz*, wie das Natronsalz dargestellt, ist nicht krystallisirbar und sehr leicht löslich. Dasselbe gilt vom *neutralen* Barytsalz, welches man aus dem sauren erhält, wenn dieses mit Barytwasser im Ueberschuss versetzt und dann mit Kohlensäure behandelt wird.

Das *saure Kalksalz*, wie das Barytsalz dargestellt, ist leicht löslich und krystallisirt in feinen spitzigen seidenglänzenden Nadeln, oder beim Abdunsten der Lösung in grösseren vierseitigen Prismen.

Das *saure Magnesiasalz*, wie das vorhergehende bereitet, ist leicht löslich und trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein.

Die Salze von *Nickeloxydul*, *Kobaltoxydul* und *Manganoxydul* verhalten sich ähnlich wie das Magnesiasalz.

Das *Zinkoxydsalz* fällt selbst aus concentrirten Lösungen nicht.

Das *saure Cadmiumsalz*, wie das Barytsalz dargestellt, krystallisirt ziemlich leicht in dünnen Tafeln. Dasselbe gilt vom *Bleioxydsalz*, welches kleine platte vierseitige Nadeln bildet.

Das *Kupferoxydsalz*, wie die vorigen bereitet, schiesst in deutlichen blauen vierseitigen Tafeln oder Prismen an. Es fällt aus sehr concentrirten Lösungen des Alkalisalzes bei Zusatz von Kupferoxydsalzen.

Das *Quecksilberoxydsalz*, dargestellt durch Digestion von Quecksilberoxyd mit der Säure, ist leicht löslich und krystallisirbar.

Das *Quecksilberoxydulsalz* bildet kleine mikroskopische Nadelbüschel, die sich bei Zusatz von einem Alkalisalz der Säure zu Quecksilberoxydulsalzen ausscheiden, selbst in sehr verdünnter Lösung.

Das *saure Silbersalz*, bereitet durch Fällung des sauren Barytsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd, besteht aus mikroskopischen Nadeln oder, aus verdünnten Lösungen gefällt, aus vierseitigen Prismen, die bei gelindem Erwärmen einen Theil Säure verlieren und in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Durch Fällen des neutralen terpenthinsauren Baryts mit salpetersaurem Silberoxyd scheidet sich das ebenfalls schwer lösliche und gänzlich unkrystallinische *neutrale* Silbersalz aus.

Die quantitative Analyse der bei 100° C. getrockneten Säure, welche den Beleg für ihre angenommene Identität mit der Terpenthinsäure geben soll, lieferte folgende Resultate, neben welche die der frühern Analytiker gestellt sind:

			Bromeis.	Raboudin.	Berechnet nach	Atomen.
C	52,87		53,203	53,08	53,17	7
H	6,37	6,32	6,768	6,46	6,33	5
O	40,76		40,029	40,51	40,50	4

und das Silbersalz lieferte:

		Berechnet.
C	30,94	31,70
H	3,17	3,40

nach $\dot{A}gC_7H_4O_3 + \dot{H}C_7H_4O_3$.

Die Zusammensetzung der Säure stimmt also mit der von Bromeis und Rabourdin gefundenen bis auf 1 At. Wasser überein, welches die Letzteren mehr annehmen, weil sie die Salze als neutral betrachten, welche die Verf. sauer nennen. Dass sie bei der Analyse des Silbersalzes zu wenig Kohlenstoff und Wasserstoff fanden, erklären sie daraus, dass das zur Bereitung des Salzes längere Zeit gekochte Ammoniaksalz vielleicht noch etwas neutrales Salz enthielt und also auch das damit gefällte Silbersalz einen kleinen Gehalt von neutralem Silbersalz besass.

Das neutrale Silbersalz, dargestellt durch Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit neutralem terpenthinsauren Baryt, gab bei 100° C. getrocknet folgende Zusammensetzung in 100 Theilen:

			Berechnet.
C	21,10		21,54
H	2,53		2,56
Ag	—	55,88	55,38

nach $\dot{A}gC_7H_4O_3 + \dot{H}$.

Es ist zwar auffallend, dass ein bei 100° getrocknetes Silbersalz noch Wasser, welches nicht basisch ist, zurückhalten sollte, und der Mangel an Material verhinderte eine weitere Untersuchung, ob etwa bei etwas höherer Temperatur das 1 Atom Wasser noch entweichen würde. Indess meinen die Verf., es sei nicht abzusehen, warum gerade die Silbersalze vor denen aller andern Basen die Prärogative des Wasserfreiseins besitzen sollten, und darum halten sie für die Zusammensetzung der Terpenthinsäure als einbasisch die Formel $\dot{H}C_7H_4O_3$ fest, oder zweibasisch $\dot{H}_2C_{14}H_8O_6$.

Als die Lösung der Säuren, aus welcher sich die schwer löslichere Terpenthinsäure abgesetzt hatte, mit $\dot{B}a\ddot{C}$ abgesättigt wurde, schied sich eine reichliche Menge oxalsauren Baryts aus. Das Filtrat davon setzte beim Eindampfen keine Krystalle mehr ab und enthielt nichts anderes, als terpenthinsauren Baryt.

IV. Die oben unter III. erwähnte Krystallisation in Blättern wurde nicht für sich untersucht, bestand aber wahrscheinlich aus denselben Blättern, welche Rabourdin als vierfach oxalsaures Ammoniak*) beschreibt. Caillot erwähnt ihrer gar nicht, sagt indessen, dass nach der oben befolgten Behandlungsweise sowohl Terebenzsäure und Terephtalsäure, als auch Oxalsäure und Terpenthinsäure sich absetzen. Von Terebenzsäure oder einer ihr ähnlichen Säure fanden die Verf. keine Spur, wohl aber schlug sich aus der Mutterlauge nebst den Säuren etwas eines weissen in Wasser unlöslichen Pulvers nieder, welches derselbe Körper zu sein scheint, der oben unter I. be-

*) Wo das Ammoniak herkommt, ist nach der oben angegebenen Behandlungsweise nicht einzusehen. D. Red.

schrieben ist. Eine Substanz mit den Eigenschaften der Terephtalsäure konnte ebenfalls nicht entdeckt werden.

V. Die gelbe Mutterlauge, aus welcher die Säuren (Terpenthinsäure und Oxalsäure) auskrystallisirt waren, lieferte beim Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt in der Wärme einen Niederschlag von etwas gelb gefärbtem oxalsauren Baryt und eine braune Lösung, die beim Erkalten einzelne Flocken, nach weiterer Verdampfung bis zu einem gewissen Punkt kleine Körner eines Barytsalzes absetzte. Dasselbe ist in Wasser, wiewohl nicht sehr leicht, löslich und wurde durch Schwefelsäure zersetzt. Die abgeschiedene Säure verursachte in einer warmen Lösung von $\dot{Pb}\bar{A}$ einen gelben nadelförmigen krystallinischen Niederschlag (B).

Die vom Barytsalz abfiltrirte Lösung wurde ebenfalls mittelst Schwefelsäure ihres Baryts beraubt und die freie Säure auch in kochende Lösung von $\dot{Pb}\bar{A}$ eingetragen. Es schied sich in harten, durchscheinenden Conglomerationen ein hellröthliches Bleisalz aus, welches leicht schmilzt, sich in kochendem Wasser träg löst und beim Abkühlen wieder niederfällt. Die daraus durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure zersetzt sich schnell an der Luft in der Art, dass sie schliesslich ganz zu einer schwarzen Masse wird, welche Schwefel enthält. Ein anderer Theil des Bleisalzes, mittelst Schwefelsäure zersetzt, gab eine Lösung, die mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und in verschlossener Flasche aufbewahrt, dennoch einen schwarzen Niederschlag fallen liess.

Ob die Säure des zuletzt erwähnten Barytsalzes Caillot's Terechrysinsäure sei, ist zweifelhaft; denn von der Art und Weise, wie das Barytsalz sich aus der Mutterlauge absetzt, konnte Caillot nicht wohl sagen, „kleine mikroskopische Krystalle", auch erwähnt er nicht, dass die mit $\dot{Ba}\ddot{C}$ neutralisirte Mutterlauge das Barytsalz von selbst zum Theil ausfallen lässt.

Wohl aber könnte das aus dem oben (V.) erwähnten *Barytsalz* dargestellte Bleisalz (B) terechrysinsaures sein,

wenngleich die blosse Art des Krystallisirens noch nicht entscheidend ist. Im Uebrigen setzten die Verf. die Untersuchung über diesen Gegenstand nicht weiter fort.

XXX.

Ueber Furfurin.

Von

L. Svanberg und **C. E. Bergstrand.**

(Im Auszug aus *Oefvers. af Akad. Förhandl.* Jahrgang 1854. No. 9. pag. 309.)

Bei Gelegenheit einer Mittheilung über einige noch nicht bekannte Salze des Furfurins machen die Verfasser einige allgemeine Bemerkungen über die Amide. Sie schlagen vor, um die in Bezug auf ihre Bildungsart von den andern Amiden abweichenden Amide, welche aus 3 Atomen des organischen Körpers + 2 At. $NH_3 - 6\dot{H}$ entstehen, von jenen andern zu unterscheiden, sie mit dem Namen *Amlide* zu belegen. Zu diesen würden, so weit unsere Kenntnisse jetzt reichen, folgende gehören: Hydrobenzamlid ($3.C_{14}H_6O_2 + 2NH_3 - 6\dot{H}$), Furfuramlid ($3.C_{10}H_4O_4 + 2NH_3 - 6\dot{H}$), Anishydramlid ($3.C_{16}H_8O_4 + 2NH_3 - 6\dot{H}$), Salicylamlid ($3.C_{14}H_6O_4 + 2NH_3 - 6\dot{H}$) und Azobenzoyl ($3.C_{14}H_5O_2 + 2NH_3 - 6\dot{H}$), in welchem letztern uns der sauerstoffhaltige Körper isolirt nicht bekannt ist. Ob man aus den vorliegenden Beispielen schliessen darf, dass vorzüglich die zur Gruppe der sogenannten Aldehyde gehörigen Körper geneigt seien, Amlide zu bilden, ist zweifelhaft, jedenfalls verhalten sich die zur homologen Reihe $C_{2n}H_{2n}O_2$ gehörigen Aldehyde nicht so. Aber bei andern homologen Verbindungen, in denen der Kohlenstoff überwiegt, scheint es der Fall zu sein, z. B. beim Salicyl- und Anisylwasserstoff.

Die mit den erwähnten Amliden isomeren oder polymeren Verbindungen, die sich nicht selten dem eigentlichen Amlid beigemengt finden, bilden ebenfalls mit dem Ammoniak amidartige Verbindungen, in ihren Eigenschaften von den Amliden verschieden. Man erinnere sich nur an das Bittermandelöl und Benzoïn und ihr Verhalten gegen Ammoniak. Analoges beobachteten die Verf. bei dem mit Metafurfurol verunreinigten Furfurol.

Uebrigens bilden sich bei der Behandlung des Furfurols mit Ammoniak nicht blos basische Produkte. Als nämlich das durch Destillation über Kalk gereinigte rohe Furfurol sogleich in Furfuramid verwandelt war und die Mutterlauge von letzterem verdunstet wurde, schieden sich lange Krystallnadeln einer schwarzbraunen deliquescirenden Substanz aus. Dieselben reagirten, in Wasser gelöst, sauer und entwickelten bei Zusatz von Kali in der Wärme Ammoniak. Dasselbe that Kalk und es bildete sich dann ein neutrales, krystallisirbares und deliquescirendes Kalksalz einer nicht näher untersuchten Säure.

Das zu den nachstehenden Versuchen angewendete Furfurin wurde nach Fownes' Vorschrift gereinigt, indem man es an Oxalsäure band und mit Blutkohle behandelte. Es kann aber auch die rohe Basis durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausfällen mittelst Wasser gereinigt werden. Völlig trocknes Furfurin bleibt an der Luft unverändert, feuchtes wird sehnell graulichgrün, gelbbraun und manchmal roth. Dasselbe gilt von den Salzen.

Zweifach schwefelsaures Furfurin.

Löst man Furfurin in etwas verdünnter Schwefelsäure und setzt nach dem Erwärmen allmählich von letzterer noch einen kleinen Ueberschuss hinzu, so scheiden sich aus der Lösung bald vierseitige kurze Prismen aus. Dieselben sind leicht in Wasser, weniger in Alkohol und Aether, am schwersten in schwefelsäurehaltigem Wasser löslich. Die Lösung schmeckt sauer und bitter und wird durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt. Das Salz verwittert bei gewöhnlicher Temperatur leicht, verliert

sein Krystallwasser vollständig und wird dabei schmutzig grün oder braun. Bei 80—90° C. verliert es $^{1}/_{5}$ p. C. an Gewicht und scheint sich zu zersetzen, bei höherer Temperatur backt es zusammen und schmilzt dann zu einer schwarzen Masse, die sich nicht mehr ganz in Wasser löst. Es scheint eine analoge Veränderung zu erleiden wie das schwefelsaure Morphin bei derselben Behandlung.

Das frisch bereitete, zwischen Papier gepresste Salz verlor im trocknen Luftstrom 14,31 p. C. Wasser und enthielt dann 21,62 p. C. Schwefelsäure, das wasserhaltige Salz enthielt 18,642 p. C. Schwefelsäure. Berechnet man die Zusammensetzung des Salzes nach der Formel

$$C_{30}H_{12}O_6N_2\dot{H}\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S}+7\dot{H},$$

so ergiebt sich in 100 Theilen:

Für	wasserhaltiges.	Gefund.	Wasserfrei.	Gefund.
$\dddot{S}$	18,648	18,642	21,85	21,62
$\dot{H}$	14,68	14,31		

Die Versuche, ein neutrales schwefelsaures Furfurin darzustellen, misslangen. Die mit Furfurin bis zur neutralen Reaction abgesättigte Schwefelsäure setzt, sowohl in der Wärme als unter dem Exsiccator verdunstend, ein schwarzbraunes Pulver ab. Bei der Zersetzung des chlorwasserstoffsauren Furfurins mit schwefelsaurem Silberoxyd schieden sich aus der gefärbten und sauren Mutterlauge zwar Krystalle aus, diese sind aber kein schwefelsaures Salz, denn sie enthielten nur $^{3}/_{10}$ p. C. Schwefelsäure.

Erhitzt man die ziemlich concentrirte Lösung von neutralem oder schwefelsaurem Furfurin und scheidet das dabei niedergefallene schwarzbraune Pulver durch Filtration, so fällt aus dem Filtrat durch Ammoniak das Furfurin nicht pulverförmig oder krystallinisch, sondern als eine zusammenhängende zähe Masse, die nach einigem Zusammenkneten steinhart und spröde wird. Unter dem Mikroskop lassen sich in der frisch gefällten Masse hie und da schneeflockenähnliche Krystallgruppen entdecken und es scheint, als ob das Furfurin, gleich dem Chinin, durch Erwärmen in eine andere Modification übergehe.

Phosphorsaures Furfurin.

A. Gewöhnlich phosphorsaures Furfurin, saures.

Aus der kochendheissen alkoholischen Lösung des Furfurins, welche mit starkem Ueberschuss gewöhnlicher Phosphorsäure versetzt ist, scheiden sich beim Abkühlen Krystalle aus, die in der Mutterlauge verweilend allmählich braungelb werden, aber schnell herausgenommen und zwischen Papier gepresst ihr silberglänzendes Ansehen in der Luft behalten.

Die Krystalle sind gerade vierseitige Prismen, aber so kurz, dass sie wie dünne Blätter aussehen, sie lösen sich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, aber leicht in erhitztem, in Aether scheinen sie unlöslich. Bei 150° verlieren sie nichts und zersetzen sich nicht, bei stärkerer Hitze werden sie schwarzgrau, bei 200—215° schmelzen sie zu einer schwarzen glasigen Masse, die sich vollständig in warmem Alkohol löst und nicht mehr auf gewöhnliche Phosphorsäure reagirt.

Bei der Analyse dieses und der andern phosphorsauren Salze wurde die Substanz mit $\dot{K}\ddot{C}$ und $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}$ geglüht und die $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ aus der Lösung durch Ammoniak und Talkerdesalz gefällt.

Die Analyse ergab einen Gehalt von 20,7 p. C. $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$, die Rechnung verlangt 19,6 p. C., wenn man die Formel

$$(C_{30}H_{12}O_6N_2\dot{H}+\dot{H}_2)\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$$

annimmt.

B. Neutrales phosphorsaures Furfurin, nach den Verf. halbsaures.

Man löst 1 Atom des vorigen Salzes, setzt dazu 1 Atom Furfurin in Alkohol gelöst, erwärmt die Lösung und filtrirt. Beim Erkalten scheiden sich schiefe vierseitige Prismen aus, die wasserfrei, im trocknen Zustande luftbeständig, weiss und glänzend sind und sich in kochendem Wasser oder Alkohol leicht, in Aether aber fast gar nicht lösen. Bis 130°—135° können sie ohne Zersetzung erhitzt werden, bei höherer Temperatur verhalten sie sich wie das vorige Salz.

Der Gehalt an Phosphorsäure betrug 12,1 p. C., die Rechnung erfordert 11,3 p. C. nach der Formel

$$(2.C_{30}H_{12}O_6N_2\dot{H} + \dot{H})\ddot{\ddot{P}}$$

C. Basisches, nach den Verf. neutrales phosphorsaures Furfurin.

Versetzt man eine Lösung des Salzes *A* mit einem starken Ueberschuss von alkoholischer Furfurinlösung, so krystallisirt aus der erkaltenden Lösung ein Salz in langen schiefen vierseitigen Prismen, die wasserfrei sind, bis 120°—125° unzersetzt sich erhitzen lassen, bei weiterem Erwärmen aber sich wie die vorigen Salze verhalten.

Das Salz ist weiss und glanzlos, luftbeständig, leicht in Wasser oder Alkohol löslich und in Aether sehr schwer löslich. Es enthält 7,7 p. C. Phosphorsäure und besteht demnach aus

$$(C_{30}H_{12}O_6N_2\dot{H})_3\ddot{\ddot{P}}.$$

Seine Lösung reagirt basisch, während die von *B* neutral und die von *A* schwach sauer reagirt. Alle drei phosphorsauren Salze schmecken scharf und bitter und gehen beim Erhitzen in phosphorsaure und metaphosphorsaure über.

Pyrophosphorsaures Furfurin.

Alkoholische Furfurinlösung, mit Pyrophosphorsäure neutralisirt, giebt im Exsiccator schliesslich eine krystallinisch glasige Kruste, die sich leicht in Wasser und Alkohol löst und neutral reagirt. Das Salz verlor bei gewöhnlicher Temperatur 1,5 p. C., bei 100° 2,14 p. C., was am besten mit 2 Atomen $\dot{H}$ übereinstimmt (berechnet 2,8 p. C.); wenn man 1,5 p. C. als hygroskopisches Wasser ansieht. Bei 115°—120° wurde es graulich und schien im Beginn der Zersetzung zu sein. Der Gehalt an Phosphorsäure betrug 11,7, berechnet 11,5 nach der Formel

$$(2.C_{30}H_{12}O_6N_2\dot{H})_6\ddot{\ddot{P}} + 2\dot{H}.$$

Metaphosphorsaures Furfurin.

Um dieses Salz darzustellen, wurde folgender nicht eben befriedigender Versuch gemacht: Stark geglühtes phosphorsaures Natron-Ammoniak wurde in Wasser gelöst,

mit BaCl gefällt und der ausgewaschene metaphosphorsaure Baryt mit einer Lösung des neutralen schwefelsauren Furfurins 24 Stunden lang digerirt. Das Filtrat reagirte neutral, lieferte aber auf keine Weise eine krystallisirbare Verbindung. Beim Verdunsten im luftleeren Raum hinterblieb eine gummiähnliche Masse die beim Erhitzen schwarz und glasig und nicht weiter untersucht wurde.

Saures weinsaures Furfurin

krystallisirt aus einer ziemlich sauren Lösung des Furfurins in Weinsäure in schiefen vierseitigen Prismen, die bis 150° kein Wasser abgeben und luftbeständig sind. Mit Kali erhitzt geben sie Ammoniak und aus ihrer Lösung fällt Ammoniak kein Furfurin.

XXXI.
Ueber Propionsäure und Butteressigsäure.

Bekanntlich ist die von Nöllner zuerst beschriebene, durch Gährung des rohen weinsauren Kalks erhaltene Säure bald für eine Verbindung der Buttersäure mit Essigsäure, bald für ein Gemenge beider, bald für Propionsäure erklärt worden und nur Gmelin und Strecker machten darauf aufmerksam, dass zwischen ihr und der Propionsäure noch wesentliche Verschiedenheiten stattfinden.

H. Limpricht und v. Uslar, denen eine bedeutende Menge des von Nöllner herrührenden Kalksalzes zur Verfügung stand, haben die Untersuchung darüber von Neuem aufgenommen (Ann. d. Chem. und Pharm. XCIV, 321) und theilen folgende Resultate mit:

Zuerst wurden einige Eigenschaften der aus Cyanäthyl und Kali dargestellten Propionsäure studirt. Die durch Chlorcalcium aus der wässerigen Lösung abgeschiedene Säure hatte den constanten Siedepunkt von 142°. Durch

Behandlung von 6 At. trocknen propionsauren Natrons mit 1 At. Phosphoroxychlorid bildete sich *Proprionsäureanhydrid*, $C_{12}H_{10}O_6$, eine farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von 165° Siedepunkt und einem Geruch nach Baldrianwurzel.

Der *Propionsäureäther*, $C_{10}H_{10}O_4 = C_4H_5O + C_6H_5O_3$, durch Destillation des Natronsalzes mit Weingeist und Schwefelsäure dargestellt, ist leichter als Wasser, riecht nach Rum und siedet bei 101°.

Aus dem Nöllner'schen butteressigsauren Kalk, welcher durch Zersetzung mit kohlensaurem Natron in das Natronsalz umgewandelt war, wurde durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure die Butteressigsäure gewonnen. Sie roch schwach nach Buttersäure, mehr nach Propionsäure, war wasserhell, in jedem Verhältniss in Wasser löslich, mit concentrirter Chlorcalciumlösung nicht mischbar und davon nicht verändert. Die möglichst entwässerte Säure beginnt bei 120° zu sieden, der Siedepunkt steigt gleichmässig bis 160° und wenn durch häufige fractionirte Destillation die bei 120—124° und zwischen 158—161° übergegangenen Antheile für sich behandelt werden, gelingt es, die Säure, ohne eine Spur Propionsäure zu entdecken, in Buttersäure und Essigsäure zu zerlegen. Aus beiden gesonderten Säuren wurden die Silbersalze dargestellt und in der Analyse mit $\dot{A}g\bar{A}$ und $\dot{A}g\bar{B}u$ übereinstimmend gefunden.

Als die Butteressigsäure in ihrem Natronsalz mit Phosphoroxychlorid behandelt wurde, bildete sich weder ein Anhydrid derselben, noch eine Chlorverbindung ihres Radicals, sondern in dem einen Falle ein Gemenge der Anhydride von Buttersäure und Essigsäure und im andern ein Gemenge von Acetylchlorür und Butylchlorür. Eben so wenig konnte ein Butteressigsäureäther erhalten werden, sondern die ätherische nach Obst riechende Flüssigkeit liess sich durch Destillation in Essigäther und Butteräther zerlegen. Analoges fand statt bei der Behandlung des Natronsalzes mit Holzgeist und Schwefelsäure.

Trockner *butteressigsaurer* Baryt, der Destillation un-

terworfen, schmilzt, bläht sich etwas auf und liefert ausser Gasen eine bräunliche Flüssigkeit von ätherischem Geruch, die wesentlich aus zwei Verbindungen besteht, davon die eine, das *Propylal*, bei etwa 66°, die andere, das *Propion*, bei 110° siedet.

Das *Propylal* hat eigenthümlichen Geruch, mischt sich mit Wasser, Weingeist und Aether, reducirt in der Hitze ammoniakalische Silberlösung und färbt sich mit Kali gelb. Es liefert auf keine Weise mit Ammoniak eine krystallisirte Verbindung und mit zweifach schwefligsauren Alkalien nur wenige wawellitähnliche Krystallanhäufungen. Die Analyse lieferte für das bei 66,5° siedende Produkt folgende Zahlen:

			Berechnet.
C	63,29	63,00	62,0
H	11,11	10,98	10,3

Die Formel $C_6H_6O_2$ verlangt weniger Kohlenstoff und es scheint daher die Substanz mit etwas Propion verunreinigt gewesen zu sein. Das Propylal ist mit dem Propylaldehyd isomer und verhält sich zu ihm wie Butyral zum Butylaldehyd oder Valeral zum Valylaldehyd.

Das *Propion* liefert mit zweifach-schwefligsauren Alkalien Krystalle, die man erhält, wenn das zwischen 95° und 120° siedende Destillat des butteressigsauren Baryts mit einer concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Kali oder Natron geschüttelt wird. Durch Destillation der abgepressten Krystalle mit einer Lösung von kohlensaurem Kali geht das Propion mit Wasser über, von welchem es abgehoben wird. Entwässert riecht es fast wie Aceton und siedet bei 110°. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

			Berechnet nach $C_{10}H_{10}O_2$.
C	69,31	68,94	69,76
H	11,72	11,65	11,62

Der Siedepunkt des von Morley aus propionsaurem Baryt gewonnenen Propions ist 100° und dieser stimmt besser in der Reihe der homologen Körper mit den andern Ketonen überein.

Die oben erwähnten Verbindungen des Propions mit

zweifach schwefligsaurem Alkali bestehen aus $C_{10}H_9O\dot{K}\ddot{S}_2 + 3\dot{H}$ und $C_{10}H_9O\dot{N}a\ddot{S}_2 + 3\dot{H}$, die Kaliverbindung, über Schwefelsäure getrocknet, bildet perlmutterglänzende Schuppen und die Natronverbindung gleicht ihr vollkommen. Die Ammoniakverbindung ist zu leicht löslich, als dass sie krystallisirt erhalten werden könnte.

Das butteressigsaure Bleioxyd, welches beim Erhitzen sich ganz wie das essigsaure Bleioxyd verhält, giebt bei trockner Destillation dieselben Produkte wie die butteressigsaure Baryterde.

Den Kohlenwasserstoff C_6H_6, welchen Hofmann bei der Destillation des propionsauren Baryts vergeblich suchte, erhielten die Verf. als Chlorverbindung, indem sie die Gase von dem durch Glühen zersetzten butteressigsauren Baryt in eine Chlormischung leiteten. Nachdem das Produkt mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet war, ging bei der Destillation zwischen 104° und 110° das Trityl- oder *Propylenchlorür*, $C_6H_6Cl_2$, über. Es enthielt 61,86 p. C. Chlor, die Rechnung verlangt 62,51 p. C.

Die Salze der Butteressigsäure, namentlich das am besten charakterisirte Barytsalz, sind denen der Propionsäure äusserlich sehr ähnlich, so dass man sie leicht verwechseln kann. Das Silbersalz fällt als weisser Niederschlag, der sich am Licht wenig verändert, beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser aber etwas schwärzt. Das Kalisalz krystallisirt aus keinem Lösungsmittel, das Natronsalz aus der mit Aether versetzten weingeistigen Lösung in Nadeln.

Während durch die angeführten Versuche dargethan ist, dass Propionsäure und Butteressigsäure von einander verschieden sind, bleibt es unentschieden, ob die letztere eine eigenthümliche Säure $C_6H_6O_4$ oder ein Gemenge aus $C_4H_4O_4 + C_8H_8O_4 = C_{12}H_{12}O_8$ sei. Für ihre Eigenthümlichkeit sprechen ihre Salze und die Bildung des Propylals und Propylens, gegen dieselbe spricht die leichte Zerlegbarkeit der Säure, des Anhydrids und Aethers durch Destillation.

Die häufig wiederholten Angaben, dass bei Gährungen

Propionsäure sich bilde, verdienen stets genauere Prüfung, ob es nicht Butteressigsäure sei; dies gilt namentlich für die Säure, welche Böhme aus gährenden Erbsen und Linsen und How aus gährender Citronensäure erhielt. Aus mit Lederabfällen gährender Kleie konnten die Verf. keine Propionsäure, nur Buttersäure gewinnen.

XXXII.
Methode zur Entdeckung des Phosphors bei Vergiftungen.

Von

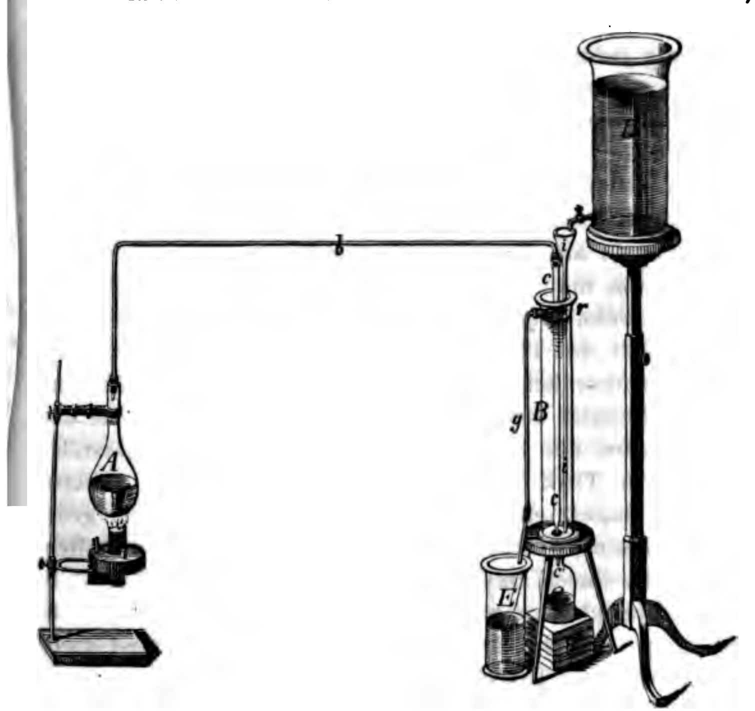
E. Mitscherlich.

(Vom Verf. mitgetheilt.)

Bei Gelegenheit einer zweifelhaften Vergiftung, welche durch Phosphor-Latwerge herbeigeführt sein sollte, hat der Verf. auf Veranlassung des Königl. Preuss. Medicinal-Collegiums Versuche zur Entdeckung des Phosphors angestellt, welche nachstehend folgen.

Das empfindlichste Mittel, Phosphor zu entdecken, besteht darin, dass man die verdächtige Substanz, besonders wenn es Mehl ist, mit etwas Schwefelsäure und der nöthigen Menge Wasser versetzt und in einem Kolben *A* der Destillation unterwirft; mit dem Kolben bringt man ein Entbindungsrohr *b* in Verbindung, und dieses mit einem gläsernen Kühlrohr *ccc*, welches durch den Boden des Cylinders *B*, worin es mit einem Kork *a* befestigt ist, hindurch geht und in ein Gefäss *C* mündet. Aus dem Gefäss *D* lässt man durch einen Hahn kaltes Wasser in den Trichter *ii* fliessen, dessen unteres offenes Ende auf dem Boden des Gefässes *B* ruht; dadurch findet in diesem ein aufsteigender Strom von kaltem Wasser statt, wodurch die in das Rohr *c* einströmenden Wasserdämpfe abgekühlt werden, das erwärmte Wasser fliesst durch das Rohr *g* in

das Gefäss *E* ab. — Da, wo die Wasserdämpfe oben bei *r* in den abgekühlten Theil des Kühlrohrs einströmen, bemerkt man im Dunkeln fortdauernd das deutlichste Leuchten,



gewöhnlich einen leuchtenden Ring. Man kann, wenn man fünf Unzen einer Masse zur Destillation verwendet, die nur $^1/_{40}$ Gran Phosphor, also nur $^1/_{1000}$ p. C. oder $^1/_{100000}$ Phosphor enthält, über drei Unzen abdestilliren, welches über eine halbe Stunde dauert, ohne dass das Leuchten aufhört; es konnte ununterbrochen deutlich wahrgenommen werden. Die Destillation wurde bei einem für diesen Zweck angestellten Versuch nach einer halben Stunde unterbrochen und der Kolben offen vierzehn Tage hingestellt, dann die Destillation wiederholt und das Leuchten eben so vollständig, wie vorher beobachtet. Enthält die Flüssigkeit Substanzen, welche das Leuchten des Phosphors überhaupt verhindern, wie Aether, Alkohol oder Terpenthinöl, *so findet, so lange* diese noch übergehen, kein

Leuchten statt; da Aether und Alkohol jedoch sehr bald abdestillirt sind, so tritt auch das Leuchten sehr bald ein. Ein Zusatz von Terpenthinöl verhindert das Leuchten. Bei forensischen Untersuchungen kommt eine solche Beimengung jedoch nicht vor; da die Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt wird, ist Ammoniak nicht weiter störend.

Am Boden der Flasche, in welche das Destillat abfliesst, findet man Phosphor-Kügelchen. Fünf Unzen einer Masse, welche $^1/_3$ Gran Phosphor enthielt, gab so viel Phosphor-Kügelchen, dass der zehnte Theil hinreichend war, um sie als Phosphor zu erkennen; einen Theil desselben kann man mit Alkohol abwaschen und aufs Filtrum bringen; wenn dies an einem warmen Ort getrocknet wird, so schmilzt der Phosphor und entzündet sich unter den ihm eigenthümlichen Erscheinungen. (Bei forensischen Untersuchungen kann sowohl die Flüssigkeit, welche das Leuchten bei der Destillation zeigt, als auch das Destillat mit einem Theil der Phosphor-Kügelchen zur weitern Prüfung eingesandt werden.) — Bei der Destillation grösserer Massen, welche grosse Mengen Phosphor enthalten, bildet sich durch Oxydation des übergehenden Phosphors so viel phosphorige Säure, dass sie durch salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberchlorid nachgewiesen und durch Salpetersäure in Phosphorsäure umgewandelt werden kann. So scheint die phosphorige Säure und Phosphorsäure, die besonders Schacht bei der Untersuchung phosphorhaltiger Substanzen nachgewiesen hat, entstanden zu sein. Aus diesen Reactionen kann man aber keinen Beweis für Phosphor-Vergiftungen entnehmen, wenn nicht Phosphor selbst nachgewiesen ist und dann sind sie von keiner weitern Wichtigkeit.

Für diesen Fall, so wie für die Vergiftungen mit Phosphor im Allgemeinen, war es von Wichtigkeit, mit Bestimmtheit zu ermittteln, ob die phosphorige Säure und die Phosphorsäure, wenn ihre wässrigen Lösungen destillirt werden, mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigen lassen: eine solche Destillation darf nicht in einer Retorte vorgenommen werden, weil beim Kochen kleine Tropfen *leicht mechanisch* herübergerissen werden können, die

beim Platzen von Blasen, besonders bei Flüssigkeiten, die organische Substanzen enthalten, sich bilden. Man muss dazu den vorher erwähnten Apparat anwenden, und an Sicherheit gewinnt man noch, wenn man die Dämpfe durch eine Zwischenflasche leitet.

Zwei Drachmen einer durch Oxydation des Phosphors, an der Luft erhaltenen Säure von 1,310 specif. Gewichts welche Phosphorsäure und 10,8 p. C. phosphorige Säure enthielt, wurden zu wiederholten Malen mit fünf Unzen Wasser versetzt und der Destillation unterworfen; am Ende jeder Destillation war die Flüssigkeit so concentrirt, dass sie ungefähr das frühere specifische Gewicht hatte. Das Destillat röthete nicht bemerkbar das Lakmuspapier, weniger als eine Flüssigkeit die $^1/_{1000000}$ Phosphorsäure enthielt. Drei Unzen aus der Zwischenflasche und vier Unzen, die durch das Kühlrohr abgekühlt worden waren, wurden gesondert mit etwas Natron versetzt und eingedampft; der Rückstand mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure erhitzt und die Flüssigkeit, die etwa zehn Gran betrug, mit einer Magnesia-Auflösung und Ammoniak versetzt; es zeigte sich keine Spur einer Trübung; es war also keine Phosphorsäure oder phosphorige Säure übergegangen.

Drei Unzen des Destillats färbten sich mit salpetersaurer Silberoxydlösung schwach braun und setzten späterhin an einem warmen Orte einige unwägbare braune Flocken ab; dieselbe Menge mit einer Quecksilberchloridlösung versetzt, trübte sich sehr unbedeutend, indem eine geringe Menge Quecksilberchlorür sich bildete. Verdünnte Phosphorsäure mit etwas Staub aus einem unbewohnten der Strasse zugekehrten Raum der Destillation unterworfen, zeigte dieselben Erscheinungen. Die mikroskopische Untersuchung eines solchen Staubes zeigt, dass er zum Theil aus zerkleinerten organischen Substanzen, von Pferdemist u. s. w. herrührt, auch wohl Infusionsthiere, Sporen von Pilzen u. s. w. enthält. Die Reduction des Silberoxyds und die Bildung von Quecksilberchlorür rührt also von Destillationsprodukten des Staubes her, welche mit den Wasserdämpfen übergehen. Substanzen, die diese

Zersetzungen bewirken, können sehr leicht bei der Destillation thierischer Substanzen und Nahrungsmittel, besonders wenn in diesen schon ein Zersetzungsprocess durch Gährung und Fäulniss begonnen hat, mit den Wasserdämpfen übergehen. Wasser wurde mit einem kleinen Stück eines verfaulten Menschenmagens destillirt, das Destillat zeigte dieselbe Erscheinung. Bei forensischen Untersuchungen ist auf diese Reductionen also gar kein Werth zu legen.

Da phosphorige Säure und Phosphorsäure nicht flüchtig sind, so kann in dem vorliegenden Fall bei der von den Apothekern S. und K. angestellten Untersuchung nur durch Herüberspritzen der der Destillation unterworfenen Flüssigkeit, welche phosphorsaure Salze enthielt, Phosphorsäure in das Destillat hineingekommen sein. Die sehr starken Reactionen auf phosphorige Säure, die das salpetersaure Silberoxyd und Quecksilberchlorid ihnen zeigten, rührten unstreitig von übergegangenen Substanzen organischen Ursprungs her. Das als pyrophosphorsaures Silberoxyd beigelegte Product gab übrigens in kochender Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak und Magnesiasalz versetzt, keine Trübung; der Niederschlag rührt also nicht von Phosphorsäure oder einer Modification derselben her. Das Destillat von einem Stückchen des eingesandten Magens, welches mit Wasser versetzt und der Destillation unterworfen wurde, zeigte auf salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberchlorid keine stärkere Reaction, als eine Flüssigkeit, die durch Destillation eines eben so grossen Stücks von einem unverdächtigen verfaulten Magen erhalten worden war.

In dem Magen sucht das Königl. Medicinal-Collegium Phosphorsäure, von dem etwa genossenen Phosphor herrührend, nachzuweisen. Ein Stück des Magens, 1 Unze an Gewicht, wurde zu dieser Untersuchung mit Wasser ausgekocht; die Flüssigkeit, welche schwach alkalisch reagirte, wurde filtrirt, mit Ammoniak versetzt und wieder filtrirt, und die Hälfte davon mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia gefällt, wodurch ein weisser krystallinischer *Niederschlag* von 2 Gran erhalten wurde, der aus phos-

phorsaurer Ammoniakmagnesia bestand. Dieser auffallende Gehalt an löslichen phosphorsauren Salzen bewog die wissenschaftliche Deputation, selbst einige Versuche anzustellen: ein frischer Menschenmagen gab mit Wasser ausgekocht daran kein lösliches phosphorsaures Salz ab; ein Stückchen des ihr übersandten Magens, der ganz in Fäulniss übergegangen war, gab dagegen ungefähr 1 p. C. pyrophosphorsaure Magnesia. — Das Königl. Medicinal-Collegium nimmt an, dass das Gewicht des Magens und Zwölffingerdarms in dem Zustand, in welchem das Stückchen, welchen es untersuchte, sich befand, 6 Unzen gleichzusetzen sei, danach würde der ganze Magen und Zwölffingerdarm 24 Gran phosphorsaurer Ammonikmagnesia gegeben haben, worin 7 Gran Phosphorsäure und 3 Gran Phosphor nach unserer Berechnung enthalten sind. (Die phosphorsaure Ammoniakmagnesia enthält 29 p. C. Phosphorsäure.) Von dem Magen und dem Zwölffingerdarm sollte in der Kruke, wie die wissenschaftliche Deputation sie erhielt, noch ein Drittel (vergl. fol. 63 und 196.) vorhanden sein; dieses war aber so weit zersetzt, dass dessen Gewicht nur noch 320 Gran betrug, in diesem musste der ganze Gehalt des Drittels vom Magen und Zwölffingerdarm an Phosphorsäure enthalten sein, also würde der ganze Magen und Zwölffingerdarm nach unserer Untersuchung 9,6 Gran phosphorsaure Magnesia, worin 6,14 Phosphorsäure und 2,7 Gran Phosphor enthalten sind, gegeben haben. Ein Resultat, welches so nahe, als zu erwarten ist, mit dem der Untersuchung des Königl. Medicinal-Collegiums übereinstimmt.

Das Medicinal-Collegium folgert aus der von demselben angestellten Untersuchung: dass die an das Ammoniak gebundene Phosphorsäure sich aus Phosphor gebildet habe, deren Entstehen in normalen Zuständen (Nahrungsmittel und dergleichen) nicht zu suchen ist; und solchergestalt eine stattgehabte Vergiftung mit Phosphor, als höchst wahrscheinlich hinstellt. — Was aber die Angabe anbetrifft, das aus den Nahrungsmitteln die Phosphorsäure nicht herrühren könne, so muss die wissenschaftliche Deputation hierzu bemerken, dass das gewöhnlichste Nah-

rungsmittel, Brot, viel phosphorsaure Salze enthält. Die Samen der Cerealien enthalten ungefähr 1 p. C. Phosphorsäure, wovon nur die Hälfte, wenn die phosphorsauren Salze gelöst werden, mit Kalkerde und Magnesia verbunden, durch Ammoniak gefällt wird, die andere Hälfte zum grössten Theil an Kali gebunden, in der Lösung gelöst bleibt und durch schwefelsaure Magnesia gefällt werden kann. In vier Unzen Brot würde daher viel mehr an Phosphorsäure, die an Kali gebunden ist, enthalten sein, als das Medicinal-Collegium in dem zersetzten Magen als vorhanden annimmt. Aber auch im Faserstoff und im Eiweiss sind $^1/_3$ p. C. Phosphor enthalten, welches $^3/_4$ p. C. Phosphorsäure entspricht, so dass also in 2 Unzen getrocknetem Faserstoff, aus welchem vorzugsweise der Magen besteht, so viel Phosphor enthalten ist, als nach den von dem Medicinal-Collegium und von uns angestellten Versuchen in den untersuchten Gegenständen anzunehmen ist.

Die Phosphorsäure, welche das Medicinal-Collegium in dem Magen gefunden hat, rührt unstreitig von dem ganz in Fäulniss übergegangenen Magen selbst her und nicht von Phosphor, der sich oxydirt hat. Es müsste sonst fast die ganze Quantität Phosphor, da der R. nicht mehr als höchstens $3^3/_4$ Gran Phosphor mit der Latwerge genossen haben könnte, im Magen sich oxydirt haben und darin zurückgeblieben sein, was anzunehmen ganz unmöglich ist, da der R. noch länger als $2^1/_2$ Tag, nachdem er den verdächtigen Kaffee genossen, gelebt und in dieser Zeit sehr viel getrunken und gebrochen hat, und von den Obducenten der Inhalt des Magens herausgenommen und die Wände desselben gereinigt worden sind, um die Schleimhaut auf ihre Beschaffenheit zu untersuchen.

XXXIII.
Notizen.

1) *Ueber das Quecksilber haltende Fahlerz von Poratsch oder Kotterbach in Ungarn.*

Von H. Rose.

(Ber. der Berliner Akad.)

Dieses Fahlerz hat wegen seines Quecksilbergehalts die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen. Es ist zuerst von Klaproth, und später von Scheidthauer analysirt worden, welche indessen nur die derben Varietäten der Untersuchung unterwarfen. In neuerer Zeit hat v. Hauer 5 Varietäten des Kotterbacher Erzes untersucht, aber sehr verschiedene Resultate erhalten; der Quecksilbergehalt wechselte in ihnen von 0,52 bis zu 16,69 p. C.; ein Arsenikgehalt wird gar nicht angegeben.

Im vergangenen Jahre erhielt Hr. H. Rose durch Hrn. Zeuschner in Krakau das Kotterbacher Fahlerz im krystallisirten Zustande, als Tetraëder. Dieselben waren zwar mit etwas Kupferkies bedeckt, welcher sich indessen sehr gut von der Fahlerzmasse trennen liess.

Hr. G. vom Rath hat dasselbe einer genauen Untersuchung unterworfen. Dieselbe war wegen der Mannigfaltigkeit der Bestandtheile eine sehr mühsame und schwierige. Er fand das Mineral, dessen spec. Gewicht zu 5,070 bestimmt wurde, in 3 Analysen zusammengesetzt aus:

	I.	II.	III.
Schwefel	22,54	22,11	22,94
Antimon	18,56	19,54	19,93
Arsenik	3,18	3,13	2,50
Wismuth	0,96	0,66	(0,96)
Blei	(0,21)	0,21	(0,21)
Kupfer	35,42	34,83	35,76
Zink	0,64	0,75	0,67
Eisen	0,80	0,99	0,81
Quecksilber	17,27	(17,27)	(17,27)
	99,58	99,51	101,05

Die Zusammensetzung kann durch die gewöhnliche Fahlerzformel ausgedrückt werden, doch verhält sich der

Schwefelgehalt der Schwefelbasen Ŕ, wenn zu diesem auch das Schwefelquecksilber gerechnet wird, zu dem der Basen Ŕ nicht genau wie 1 : 2, sondern mehr wie 1 : 2,5.

Scheidthauer hat in dem derben Erze weit weniger Quecksilber (nur 7,54 p. C.) gefunden, als Hr. vom Rath in dem krystallisirten. Das Mineral scheint daher, wie dies auch aus den Untersuchungen des Hrn. v. Hauer hervorgeht, wenigstens im derben Zustande von verschiedener Zusammensetzung zu sein.

Eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit hat das krystallisirte Fahlerz von Kotterbach in seiner Zusammensetzung mit einem derben Fahlerze, angeblich von Schwatz in Tyrol, das durch Weidenbusch untersucht worden ist.

---

2) *Ueber die Chrysophansäure und die Bestandtheile der Rosskastanie.*

Von Friedrich Rochleder.

(Aus den Ber. d. k. k. Akad. d. W.)

Vor zwölf Jahren habe ich mit Herrn Heldt eine Methode beschrieben, die Chrysophansäure aus der *Parmelia parietina* darzustellen. Diese Substanz hat dadurch an Interesse gewonnen, dass Schlossberger und Döpping sie in der Rhabarberwurzel auffanden. Da ich unlängst vom Herrn Professor Schroff in Wien 25 Pfund *Parmelia parietina* erhielt, um daraus Chrysophansäure darstellen zu lassen, glaubte ich keine unnütze Arbeit zu machen, wenn ich eine bequemere Darstellungsmethode für diesen Körper ausmitteln würde. Schlossberger und Döpping haben die Chrysophansäure ebenfalls mit vieler Schwierigkeit aus dem Rheum dargestellt, die Ausbeute war keine grosse.

Die in den folgenden Zeilen beschriebene Methode, welche ich durch Herrn Brem in meinem Laboratorium ausführen liess, liefert schneller und bequemer die ganze Menge Chrysophansäure, welche in Flechten oder den Wurzeln von Rheum enthalten ist.

Man zieht mit sehr schwachem Weingeist, dem etwas Aetzkalilösung zugesetzt ist, die *Parmelia parietina* oder die gepulverte Rhabarber aus, seiht die Flüssigkeit durch Leinen, presst den Rückstand aus, filtrirt die Flüssigkeit und leitet einen Strom gewaschener Kohlensäure hinein. Den entstandenen Niederschlag filtrirt man von der Flüssigkeit ab, löst ihn in 50 p. C. Weingeist, der mit etwas Kalihydrat versetzt ist, filtrirt von dem ungelöst gebliebenen Antheile ab und fällt das Filtrat durch etwas Essigsäure. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, in siedendem Weingeist gelöst und die Lösung heiss filtrirt. Das Filtrat mit Wasser gemischt, giebt Chrysophansäure in Form von rein gelben Flocken, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein erhalten werden.

Es gelingt auf diese Art, eine grosse Quantität Chrysophansäure aus Rheum darzustellen, und die übrigen Bestandtheile des Rheum auf diese Weise frei von Chrysophansäure zu erhalten.

Diese Methode wird es möglich machen, sich leicht zu überzeugen, ob das sogenannte Lapathin, das Rumicin und vielleicht auch das Plumbagin mit der Chrysophansäure identisch sind oder nicht.

Ich habe ferner, unterstützt von den Herren Dr. Schwarz und Kavalier, eine Untersuchung der Blätter, Rinde und Früchte von *Aesculus Hippocastanum* ausgeführt, deren Resultate ich der k. Akademie nächstens vorzulegen die Ehre haben werde. Ich war dabei genöthigt, die Caïncasäure so wie das Saponin und die Chinovasäure mit in die Untersuchung hineinzuziehen. Ich habe den von Frémy für Saponin erklärten Stoff der Rosskastanien als einen eigenthümlichen Stoff erkannt, der aber zum Saponin und zur Caïncasäure in einem bestimmten Verhältnisse steht. Ich habe die Beziehungen zwischen dem Stoff der Früchte und den Bestandtheilen der Rinde und Blätter ausgemittelt. Ich habe zwei Gerbsäuren, die eine in der Rinde, die andere in den Blättern, krystallisirt erhalten, eben das Aesculin einer nochmaligen Untersuchung unter-fen, die richtige Formel desselben festgestellt, Farbstoffe untersucht, die aus dem Aesculetin he

so wie die Produkte, welche durch Einwirkung von Alkalien aus Aesculin und durch Einwirkung von Säuren auf die Gerbstoffe entstehen, ausgemittelt und eine Anzahl homologer Substanzen erhalten, die sich als echte Farbstoffe anwenden lassen.

In einer folgenden Abhandlung werde ich die Resultate mittheilen, welche eine begonnene Untersuchung der Gährung des Rosskastanienmehles und der Blätter in verschiedenen Perioden der Vegetation, so wie der Wurzelrinde der Kastanien geben.

---

3) *Ueber krystallisirte essigsaure Magnesia.*

Von Karl Ritter von Hauer.

(Aus dem Jahrbuche der k. k. geologischen Reichsanstalt. 6. Jahrg. pg. 136.)

Obwohl die Essigsäure eine der am meist bekannten organischen Säuren ist, so sind doch einige Metallderivate derselben bisher nicht näher beschrieben worden. Es gehört hierher das Salz, welches diese Säure in Verbindung mit Magnesia bildet.

Die Schwierigkeiten, welche sich bei der Untersuchung einiger essigsaurer Salze im Allgemeinen ergeben, bestehen darin, dass es überhaupt selten gelingt dieselben in krystallisirter Form zu erhalten, ferner dass die Krystalle, welche sich bilden, zumeist zerfliesslich sind, oder nur in verworrenen Aggregaten auftreten, was beides eine krystallographische Bestimmung häufig unmöglich macht.

Die essigsaure Magnesia wird in allen Lehr- und Handbüchern als sehr schwierig krystallisirendes Salz angeführt, welches beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung meistens als ein bitteres, klebriges und zerfliessliches Gummi zurückbleibt. Im entwässerten Zustande ist dasselbe zufolge der Analysen von Wenzel und Richter nach der Formel

$$C_4H_3MgO_4$$

zusammengesetzt. Es unterscheidet sich nach Connell *durch sein* Nichtkrystallisiren und seine Zerfliesslichkeit

von der ameisensauren Bittererde (Gmelin's Handbuch der organischen Chemie, 4. Auflage I. Band. Seite 635.)

Ich bediente mich zur Darstellung der Lösung, kaustischer Magnesia — erhalten durch Glühen von Magnesia alba — welche in concentrirter Essigsäure gelöst wurde. Die im Handel vorkommende Magnesia alba enthält stets eine geringe Menge Eisen, welche indessen genügt, der Lösung eine gelbliche Färbung zu verleihen, wenn sie directe angewendet wird; während man durch das Ausglühen derselben bewirkt, dass das Eisenoxyd durch die Essigsäure nicht mehr aufgenommen wird. Zudem erfolgt die Sättigung der Säure schneller. Dampft man die erhaltene wässerige Lösung ein, so concentrirt sich dieselbe, bis sie Syrupsconsistenz erlangt hat, und trocknet endlich sogar ein, ohne eine Krystallbildung zu zeigen. Dies findet Statt, wenn das Eindampfen auch bei mässiger Wärme geschieht. Ueberlässt man hingegen die concentrirte Lösung des Salzes der weiteren freiwilligen Verdunstung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, so überzieht sie sich meistens an ihrer Oberfläche mit einer krystallinischen Haut, welche nach und nach sehr fest und so dicht wird, dass sie die Lösung gewissermassen hermetisch abschliesst, und daher eine weitere Verdunstung derselben verhindert. Nur in seltenen Fällen geschieht es, dass eine Krystallisation am Boden des Gefässes beginnt und die Oberfläche der Flüssigkeit stets frei bleibt. Unter diesen Umständen erhält man die grössten Krystalle. Allein diese Art der Darstellung bleibt fast gänzlich dem Zufalle überlassen, der, wie erwähnt, sehr selten stattfindet. Ich versuchte demnach die Lösung des Salzes in der Hitze sehr stark zu concentriren und dann möglichst langsam erkalten zu lassen. Es gelang auf diese Art, stets Krystalle von ansehnlicher Grösse zu erhalten, besonders wenn ein grosses Volum der Flüssigkeit angewendet wurde, welches eine langsame Abkühlung sehr erleichtert. Die Krystallbildung findet in diesem Falle, sowohl bei Anwendung saurer, als auch mehr neutraler Lösungen Statt. Ein weiteres Aufziehen schon erhaltener Krystalle gelingt nicht, weil, wenn man diese in *frische* concentrirte Laugen eingelegt, sie

von neu sich bildenden kleinen Individuen incrustirt wurden, ohne ihrer ursprünglichen Form gemäss fortzuwachsen. Aus Lösungen, welche überschüssige Säure enthalten, entstehen schärfer ausgebildete Krystalle mit lebhaft glänzenden Flächen, aus mehr neutralen Lösungen jedoch grössere, die aber meist weniger durchscheinend sind. Das erhaltene Salz ist nicht so sehr zerfliesslich als allgemein angenommen wird. Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur lassen sich Krystalle auf Fliesspapier gut trocknen und zeigen auch nach Monaten keine Veränderung. In verschlossenen Gefässen sind sie um so mehr ohne jede Gefahr des Zerfliessens erhaltbar. Die Zusammensetzung des Salzes ergab sich nach der Formel

$$C_4H_3MgO_4 + 4HO.$$

Da die Essigsäure eine einbasische Säure ist, so erschien eine Verbrennung entbehrlich und es genügte durch die Analyse die Menge der Base zu bestimmen. Es wurde sonach das Salz durch Erhitzen und späteres starkes Glühen in kaustische Bittererde verwandelt, welche dem Gewichte nach bestimmt wurde.

Zwei Proben verschiedener Darstellungen ergaben folgende Resultate:

2,026 Grm. hinterliessen nach dsm Glühen 0,380 Grm. = 18,75 p. C. Magnesia.

0,918 Grm. gaben 0,172 Grm. = 18,73 p. C. Magnesia. Daher im Mittel 18,74 p. C.

		Theorie.		Versuch.
1 At.	MgO	20	18,69	18,74
1 „	$C_4H_3O_3$	51	47,66	47,78
4 „	HO	36	33,64	33,48
	$C_4H_3MgO_4 + 4HO$	107	99,99	100,00

Behufs der Analyse war das Salz bei gewöhnlicher Zimmertemperatur getrocknet worden. Eine Analyse von Krystallen, welche bereits seit einigen Monaten aufbewahrt wurden, ergab dieselben Resultate.

Beim Trocknen über Schwefelsäure verwittert das Salz. Im Wasserbade erhitzt, verliert es fast vollständig seine *4 Atome Krystall*wasser, doch erfordert dies eine beträcht-

liche Zeit. Die erhaltenen Gewichtsverluste beim Trocknen bei 100° C. waren folgende:

1,115 Grm. wogen nämlich

nach 4 Stunden	0,907 Grm.	=	18,65	p. C. Verlust
„ 9 „	0,837 „	=	24,93	„ „
„ 15 „	0,783 „	=	29,77	„ „
„ 19 „	0,766 „	=	31,30	„ „
„ 24 „	0,750 „	=	32,73	„ „

Es scheint übrigens durch so lange fortgesetztes Erhitzen bei dieser Temperatur auch eine, wiewohl sehr geringe Menge Essigsäure gleichzeitig mit Wasser ausgetrieben zu werden, denn beim Lösen des auf diese Art getrockneten Salzes in Wasser hinterblieb ein kleiner Rückstand. Beim stärkeren Erhitzen verhält es sich wie die übrigen essigsauren Verbindungen, indem es unter starkem Aufschwellen anfänglich sein Wasser verliert, Essigsäure und dann Aceton entwickelt, und endlich beim Glühen verglimmt.

Das Krystallsystem ist monoklinoëdrisch. Herr Victor Ritter v. Zepharovich hat die Messung der Krystalle ausgeführt. S. d. Originalabhandlung.

---

4) *Ueber Wismuthchlorür.*

Herr Heinr. Rose berichtete in der Sitzung der Berl. Akademie vom 9. August d. J. über eine Arbeit des Hrn. R. Schneider, das *Wismuthchlorür* betreffend.

Erhitzt man trocknes Ammonium-Wismuthchlorid im Wasserstoffstrome bis auf 300° C., so färbt sich dasselbe, während salzsaure Dämpfe entweichen, anfangs purpurroth, sintert allmählich zusammen und schmilzt endlich zu einer fast schwarzen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer dunkelbraunen, stark hygroskopischen, bisweilen krystallinischen Masse erstarrt. Diese färbt sich auf Zusatz von Kali, unter Ammoniakentwicklung grau; durch verdünnte Mineralsäuren wird sie in der Art zersetzt, dass Wismuthchlorid (nebst Salmiak) sich auflöst und metallisches Wismuth als schwarzes glanzloses Pulver sich abscheidet. Es

folgt hieraus, dass dieselbe eine niedrigere Chlorstufe des Wismuths (Wismuthchlorür) enthält. Bei mehreren analytischen Versuchen hat sich dies bestätigt gefunden; das nach lange fortgesetzter Einwirkung des Wasserstoffgases erhaltene Produkt kann als Ammonium-Wismuthchlorür bezeichnet werden, obschon stets noch etwas Wismuthchlorid darin enthalten ist.

Wiederholt angestellte Versuche, das Ammonium-Wismuthchlorid durch Erhitzen im Wasserstoffstrome unter Verjagung des ganzen Salmiakgehaltes direct in Wismuthchlorür überzuführen, haben nicht das gewünschte Resultat ergeben.

Dagegen wird Wismuthchlorür erhalten, wenn man ein inniges Gemenge von pulverförmigem Wismuth (1 Theil) und Quecksilberchlorür (2 Theilen) bei Luftabschluss (in zugeschmolzenen Röhren) längere Zeit einer Temperatur von 230—250° C. aussetzt. Es scheidet sich metallisches Quecksilber aus, das sich zu unterst in der Röhre ansammelt, und darüber befindet sich als schwarze geflossene Masse das Wismuthchlorür. Dieses kann durch mehrmaliges Umschmelzen (in vorschlossenen Röhren) und längeres Verweilenlassen im Metallbade (bei der angegebenen Temperatur) von anhaftendem Quecksilber fast vollständig befreit werden. — Die damit angestellten Analysen haben ergeben, dass es nach der Formel $BiCl_2$ zusammengesetzt ist, also die dem Wismuthoxydul entsprechende Chlorverbindung darstellt.

Die Eigenschaften des Wismuthchlorürs sind folgende: schwarze geflossene Masse von mattem Glanz und unebenem erdigen Bruch, ohne deutliche Zeichen von Krystallisation. Stark hygroskopisch. Zusatz von Wasser bedingt unter milchigter Trübung die Abscheidung von basischem Wismuthchlorid. Verdünnte Mineralsäuren zersetzen dasselbe in Chlorid, das sich auflöst, und Wismuth, das sich als schwarzes glanzloses Pulver abscheidet. Auf Zusatz von Aetzkali färbt es sich schwarzgrau unter Abscheidung von Wismuthoxydul. Bei starkem Erhitzen zerfällt es in *Wismuthchlorid* und metallisches Wismuth. In geringer

Menge zu Wismuthchlorid gesetzt, färbt es dies beim Schmelzen purpurroth; durch einen grösseren Gehalt an Chlorür wird das Chlorid fast ganz schwarz.

---

5) *Reducirende Einwirkung des Lichts auf Eisenchlorid.*

Von G. Osann.

Gelegentlich machte ich die Beobachtung, dass Eisenchlorid, welches eine Zeit lang der Einwirkung des Lichts ausgesetzt war, die Eigenschaft erhielt, mit rothem Blutlaugensalz zusammengebracht, eine blaue Färbung hervorzubringen. Es geht hieraus hervor, dass das Licht eine reducirende Einwirkung auf das Eisenchlorid ausübt, welches zur Folge hat, dass sich etwas Eisenchlorür bildet, das dann mit rothem Blutlaugensalz eine blaue Färbung giebt. Die Sache selbst hat nichts Auffallendes, nachdem wir wissen, dass Quecksilberchlorid in Wasser gelöst durch Sonnenlicht in Quecksilberchlorür, Salzsäure und Sauerstoffgas zerlegt wird, dass eben so Goldchlorid in Wasser gelöst, so reducirt wird, dass sich Goldblättchen abscheiden. — Für die analytische Chemie ist diese Beobachtung ein Fingerzeig, Eisenchlorid so aufzubewahren, dass es nicht der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt wird.

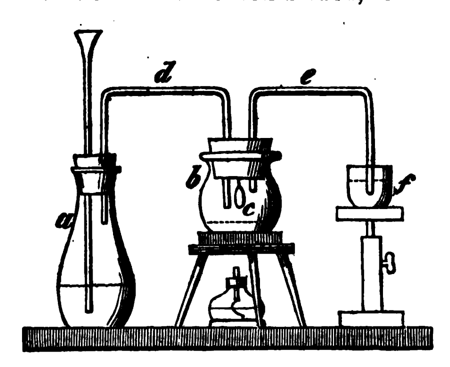
---

6) *Ueber ein Verfahren, galvanische Kupferabdrücke auf Gypsformen hervorzubringen.*

Von G. Osann.

Es ist eine in der Galvanoplastik hinlänglich bekannte Aufgabe, Abdrücke auf Körper hervorzubringen, welche keine Leiter der Elektricität sind. — In dieser Beziehung sind mir drei Verfahren bekannt, welche zu diesem Zweck angewendet worden sind. — 1) die Masse, von der ein Abdruck genommen werden soll, wird vorher mit einer leitenden Substanz, z. B. fein geschlemmten Graphit, gemengt und hiervon eine Form gebildet; 2) man überzieht

die Form, welche aus einer nicht leitenden Substanz besteht, mit fein geschlemmtem Graphit, den man mit einem Pinsel aufträgt; 3) man taucht die Form in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, lässt sie trocken werden und setzt sie dann der Einwirkung von Dämpfen einer Auflösung von Phosphor in Terpenthinöl aus. — Die beiden ersten Verfahren habe ich geprüft und für Abdrücke von feinen Formen nicht brauchbar gefunden. Auch habe ich noch keinen Abdruck gesehen, der nach diesem Verfahren erhalten worden wäre, — dagegen habe ich ein Verfahren aufgefunden, welches billiger als das unter 3. angegebene ist und allen Anforderungen entspricht. — Ich habe meine Versuche mit Gypsabdrücken von Münzen angestellt. Man nimmt einen solchen Gypsabdruck, taucht ihn in eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, lässt ihn trocknen und wiederholt dies Verfahren einigemal, damit der Gypsabdruck so viel als möglich von der Kupfervitriollösung aufnimmt. Man trocknet ihn jetzt und hängt ihn nachher an einen Faden, den man um den Rand zieht, an den Stöpsel des Glases *b* auf, so dass er ohngefähr in zwei Drittel der Höhe vom Boden sich befindet. In das Glas *b* bringt man zwei Stückchen Phosphor, ohngefähr von der Grösse einer Erbse und giesst Kalilauge so darauf, dass die Oberfläche der Phosphorstückchen vollkommen davon bedeckt ist. Hierauf wird der Stöpsel auf das Glas *b* gefügt und mit einer geschmolzenen Mischung von gleichen Theilen Colophonium und Wachs überzogen, um ihn luftdicht zu machen. Die in der Figur angegebenen Glasröhren werden nun durch Oeffnungen gesteckt, welche vorher in dem Stöpsel angebracht worden waren und dann mit obiger Mischung luftdicht verkittet. In die Flasche *a* kommen zwei Stückchen Zink, etwa von der Grösse einer



Haselnuss, worauf dann durch den Glastrichter verdünnte Schwefelsäure gegossen wird. Es entwickelt sich jetzt Wasserstoffgas, welches die Luft in dem Glasgefäss *b* mit sich nimmt. Man lässt die Gasentwicklung ohngefähr eine Viertelstunde vor sich gehen, dann stellt man eine einfache Spirituslampe unter das Gefäss *b* und erwärmt so lange, bis sich auf der Oberfläche der Lauge Gasblasen entwickeln. Bei der durch das durchgeleitete Wasserstoffgas stattgefundenen Verdünnung der atmosphärischen Luft verbrennt das Phosphorwasserstoffgas nicht, sondern bewirkt eine Zersetzung des Kupfervitriols, womit der Abdruck durchdrungen ist. Der Abdruck wird bald schwarz. Hat man die Entwicklung des Phosphorwasserstoffgases in Gang gebracht, so entfernt man die Lampe und lässt das Glas sich wieder abkühlen. Würde man die Erhitzung fortsetzen, so würde der Nachtheil entstehen, dass sich Wasser an der Oberfläche des Gypsabdruckes niederschlüge, was man vermeiden muss. Nachdem die Entwicklung von Gas aufgehört hat, was man daran erkennt, dass auf der Oberfläche der Kalilauge keine Blasen sich mehr entwickeln, kann man von Neuem das Gefäss durch die Lampe erwärmen, bis die Phosphorwasserstoffgasentwicklung wieder beginnt. Eine dreimalige Wiederholung dieser Operation hat mir genügt, um den Abdruck vollkommen mit Phosphorkupfer zu durchziehen.

Man bringt nun den Abdruck, der jetzt auf allen Seiten schwarz aussieht, in einen galvanoplastischen Apparat und verfährt gerade so damit, als wenn es eine beliebige Münze von Metall wäre. — Die Niederschlagung des galvanisch ausgeschiedenen Kupfers geschieht schneller als auf Münzen, weil hier kein Ueberzug von Oel oder Stearin nöthig ist. Bei der Abnahme des Abdrucks findet man, dass etwas Gyps in den Fugen hängen geblieben ist, welches aber leicht durch Waschen mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali daraus entfernt werden kann.

---

7) *Natürlich vorkommende schwefelsaure Magnesia* ist von Ramon de Luna bei der Bereitung der Salzsäure, des Glaubersalzes, der Salpetersäure und des Chlors statt der Schwefelsäure angewendet worden. Er giebt darüber (*Compt. rend. t. XLI*, (No. 3) 1855, pag. 95) folgende nähere Angaben.

Die von ihm angewendete schwefelsaure Magnesia findet sich an mehren Orten Spaniens, besonders in der Provinz Toledo, nahe bei Madrid.

Fabrikation der Chlorwasserstoffsäure und des schwefelsauren Natrons. Wenn man ein inniges Gemenge von 2 Theilen krystallisirter schwefelsaurer Magnesia (oder besser $1^3/_4$ Th. leicht getrocknetes Salz) und 1 Th. Chlornatrium bis zum Dunkelrothglühen erhitzt, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure, der Rückstand besteht im Wesentlichen aus schwefelsaurem Natron und aus Magnesia. Wird derselbe bei 90° mit Wasser behandelt, so löst dieses das schwefelsaure Natron und eine geringe Menge der Zersetzung entgangene schwefelsaure Magnesia, welche letztere durch Zufügung von etwas Kalkmilch in schwefelsauren Kalk und in Magnesia umgewandelt und auf diese Weise entfernt wird. Der Verf. hat nach dieser Methode mehr als 12000 Kilogrm. reineres schwefelsaures Natron, als es im Handel vorkommt, dargestellt.

Bereitung der Salpetersäure. Beim Rothglühen eines Gemenges von 2 Theilen krystallisirter oder $1^3/_4$ Th. schwach getrockneter schwefelsaurer Magnesia und 1 Th. salpetersauren Kalis oder Natrons erhält man Salpetersäure, welche von einer reichlichen Menge salpetriger Säure begleitet ist und neben dieser schwefelsaures Kali oder Natron und Magnesia.

Bei einem quantitativen Versuch erhielt de Luna aus 200 Grm. calcinirtem salpetersauren Natron und 400 Grm. krystallisirter schwefelsaurer Magnesia 90 Grm. Salpetersäure von 40° Baumé, welche durch nochmalige Destillation eine farblose und vollkommen reine Säure von 46° B. lieferte.

Chlor kann erhalten werden durch starkes Erhitzen einer Mischung von Chlornatrium, Manganüberoxyd und *krystallisirter* schwefelsaurer Magnesia.

XXXIV.

Ueber die Krystallform und die isomeren Zustände des Selens und die Krystallform des Jods und des Phosphors.

Von

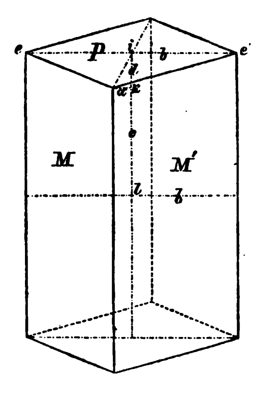
E. Mitscherlich.

(Vom Verf. aus den Berichten der Akad. mitgetheilt.)

1) *Die Krystallform und die isomeren Zustände des Selens.*

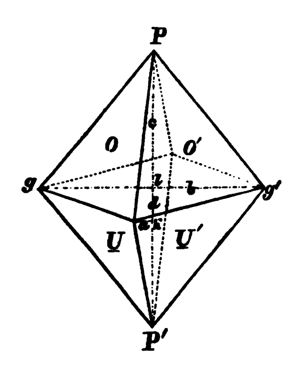
Die Bestimmung der Krystallform des Selens war schon von besonderem Interesse, weil die Krystallformen der einfachen Körper für weitere Untersuchungen von Wichtigkeit sind, dann aber vorzüglich, weil das Selen durch seine grosse Aehnlichkeit in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem Schwefel zu allgemeinen Resultaten führen kann. Ich habe vergebens versucht, die Form des Selens zu bestimmen, welches sich aus einer Lösung des Selenkalium oder Selennatrium, welche man durch Kochen einer Kali- oder Natronlösung mit Selen erhält, krystallinisch ausscheidet, wenn man sie der Luft aussetzt, und des Selens, welches man durch langsames Erkalten bei einer erhöhten Temperatur krystallinisch erhält. Man kann an den Krystallen zwar Flächen erkennen, sie sind aber zu klein und zu wenig ausgebildet, um eine Bestimmung zuzulassen. Kleine Krystalle, welche Trommsdorff aus einer Lösung des Selens in Schwefelkohlenstoff erhalten hatte, und die er mir mittheilte, veranlassten mich, dieses Auflösungsmittel zu versuchen. Bei 46,6°, dem Kochpunkte des Schwefelkohlenstoffs, lösen 100 Theile 0,1 und bei 0° 0,016 Theile Selen auf; das Selen scheidet sich beim Erkalten theils in dünnen, durchsichtigen, rothen, stark glänzenden Blättchen, theils in Körnern aus, die so intensiv gefärbt sind, dass sie undurchsichtig und fast schwarz erscheinen; dünne Splitter derselben zeigen die Durchsichtigkeit und die Farbe der Blättchen.

Die grössten Krystalle bildeten sich, wenn ich Scl
kohlenstoff mit Selen, wie man es durch Reducti‹
selenigen Säure durch schweflige Säure bei der ge
lichen Temperatur erhält, in einem sehr starken Glasl
welcher zugeschmolzen wurde, längere Zeit hindur
wechselnd einer Temperatur, die etwas niedriger w
die des kochenden Wassers und der gewöhnliche
setzte; ihre Grösse betrug jedoch kaum 1 Mm., die F
waren jedoch gut ausgebildet, aber nur mit der L
erkennen; die Neigung derselben konnte mit de
flexionsgoniometer bestimmt werden; bei der gross
zahl von secundären Flächen war ihr Verhalten z
ander nur mit der grössten Schwierigkeit zu err
Bei den Blättchen war nur die Fläche *P* grösser
bildet. Diese Krystalle verflüchtigten sich vollständ
lösten sich, mit rauchender Salpetersäure oxydirt,
Rückstand auf; ihre Lösung gab mit Barytsalzen
Niederschlag. Schwefelkohlenstoff, in welchem Sc
gelöst worden war, löste beim Kochen nicht
Selen auf, als ohne denselben, und aus der I
schieden sich beim Erkalten Selenkrystalle vo
gewöhnlichen Form aus, die keine Spur von Sc
enthielten.



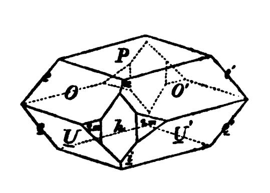
Die Form dieser Selenkr
ist ein schiefes rhombisches]
PM, mit den Seitenflächen $2m$,
g, mit dem schiefen Rhomb
taëder *OU* und den vordern s
Rhomben - Oktaëderflächen *o*
den hinteren $\frac{s}{3u}$ und dem ger
Prisma $\frac{e}{2}$.

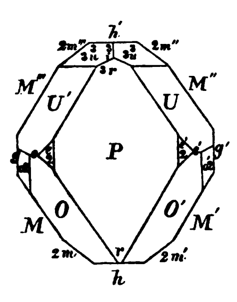
Die Fläche *P* ist bei den Bl
sehr vorherrschend, die Fläc
kommen sehr selten vor; fas
beobachtet man das schiefe
ben-Oktaëder *OU* und die Seitenflächen $2m$. Sta
schiefen rhombischen Prisma's könnte man dahe
so gut ein schiefes rhombisches Oktaëder als Hau

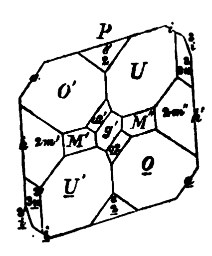


annehmen. Am genauesten war die Neigung von $P:h$, von $P:U$ und $2m:2m'$ zu bestimmen; sie betrug nach einem Mittel mehrer Messungen **104°6'**, **112°36'** und **103°40'** und darnach sind die Dimensionen der Form und die Neigung der Flächen gegen einander berechnet, nachdem ihr Verhältniss zu einander sowohl durch den Parallelismus der Kanten als auch durch die Bestimmung ihrer Neigungen vermittelst des Goniometers ermittelt worden war.

Die Linie *a* verhält sich zur Linie *b* wie 1 : 0,63615 und zur Linie *c*, also zur Höhe des Prisma wie 1 : 0,9921 und die Linie *c* zur Linie *d*, also zur Höhe der geneigten Fläche wie 0,9921 : 0,2512, welches so nahe wie 4 : 1 ist, dass bei dieser Form, wie bei vielen anderen, ein einfaches Verhältniss sehr wahrscheinlich ist.







$M : M' = 64^\circ 56'$
$2m : 2m' = 103^\circ 40'$
$2m : h = 141^\circ 50'$
$M : g = 147^\circ 32'$
$g : h = 90$
$P : h = 104^\circ 6'$
$P : g = 90^\circ$
$P : 2m = 101^\circ 2\tfrac{1}{2}'$
$P : M = 97^\circ 57'$
$P : O = 124^\circ 48'$
$P : U = 112^\circ 36'$
$O : U' = 122^\circ 36'$
$O : O' = 91^\circ 21'$
$O : g = 134^\circ 20'$
$O : h = 123^\circ 53'$
$o2 : o'2 = 54^\circ 13'$
$o2 : O = 161^\circ 26'$
$o2 : g = 152^\circ 53\tfrac{1}{2}'$
$\frac{e}{2} : \frac{e}{2} = 105^\circ 48'$
$\frac{e}{2} : P = 142^\circ 54'$
$U : U' = 77^\circ 12'$
$U : g = 141^\circ 24'$
$U : h' = 111^\circ 48'$
$O' : U = 124^\circ 19'$
$3u^3 : 3u^3 = 123^\circ 31'$
$3u^3 : h' = 145^\circ 48'$
$U : 3u^3 = 146^\circ$
$i : h' = 126^\circ 32'$
$a : h = 141^\circ 11\tfrac{1}{2}'$
$i_3 : h' = 159^\circ 51'$

Die Krystalle lösen sich leicht in der nöthigen Menge kochenden Schwefelkohlenstoffs auf, welcher davon sogleich roth gefärbt erscheint; mit Wasser gekocht, also bei einer Temperatur von 100°, verlieren sie diese Eigenschaft noch nicht, auch behalten sie ihre Farbe; erhitzt man sie aber allmählich stärker, etwa bis 150°, so verlieren sie ihre helle Farbe und werden so dunkel, dass sie fast schwarz erscheinen und sind vollkommen unlöslich in Schwefelkohlenstoff; wie lange man ihn auch damit kochen mag

er bleibt vollkommen farblos und lässt beim Verdampfen keinen Rückstand. Schmilzt man die veränderten Krystalle und lässt das Geschmolzene rasch erkalten, so löst es sich vollständig in Schwefelkohlenstoff auf.

Das specifische Gewicht der Krystalle vor dem Erwärmen betrug 4,46—4,509 bei 15°, nach dem Erwärmen, wobei sie nichts verloren, 4,7. Die Bestimmungen wurden vermittelst Alkohol und nur mit einer kleinen Menge (2 Grm.) gemacht und die erhitzten Krystalle, um jede Veränderung zu vermeiden, nicht gepulvert; sie haben unstreitig dasselbe spec. Gewicht, wie das krystallische körnige Selen, welches Schaffgotsch mit so grosser Genauigkeit bestimmt und zu 4,801 gefunden hat (Poggend. Ann. Bd. XC, p. 66); durch kleine Höhlungen, welche in den umgeänderten Krystallen sich bilden mussten, lässt sich das gefundene etwas geringere specifische Gewicht erklären. Das spec. Gewicht des aus einer Auflösung von Selennatrium krystallinisch ausgeschiedenen Selens betrug 4,760—4,788 bei 15°; es ist unstreitig dasselbe, wie das des erhitzten aus Schwefelkohlenstoff krystallisirten und des geschmolzenen krystallinisch körnigen Selens.

Hittorf hat die schöne Beobachtung gemacht (Pogg. Ann. Bd. LXXXIV, p. 214), dass wenn man das Selen im amorphen Zustand, aus seleniger Säure reducirt, oder gepulvertes glasiges nur bis 90° erhitzt, es rasch krystallinisch wird und eine Temperaturerhöhung von mehr als 30° dabei stattfindet, also ganz so wie Regnault es zuerst beim rasch abgekühlten Schwefel fand. Beim Selen kann man das Krystallisiren und die Wärmeentwicklung am schönsten beobachten, wenn man grössere Mengen in einem Kolben schmilzt und bis über 217° erhitzt, dann schnell um 30—40° unter dieser Temperatur erkalten lässt und bei dieser Temperatur eine Zeit lang erhält; am zweckmässigsten in einem Luftbade, wozu man den bekannten kupfernen Cylinder verwendet, in dessen Deckel der Kolben mit einem Kork befestigt wird, und den man mit einer Spirituslampe bei einer constanten Temperatur erhalten kann. Die Temperatur des Selens steigt alsdann sehr bald um 20° und mehr und die ganze Masse wird

krystallinisch körnig und enthält durch die starke dabei stattfindende Zusammenziehung Höhlungen mit Krystallen. Dadurch also, dass der Flüssigkeit die nöthige Zeit gelassen wird, dass sich ihre Theile zu Krystallen ordnen können, ist das Krystallisiren möglich; je zäher eine Flüssigkeit ist, je weniger beweglich also ihre Theile sind, desto mehr Zeit ist dazu erforderlich. Häufig kommen Fälle nicht vor, dass die Krystallisationskraft auf andere Kräfte wie auf die chemische Verwandtschaftskraft modificirend wirkt: ich habe schon früher das Bleioxydhydrat und weisse Roheisen als ein paar schöne Beispiele angeführt; fällt man ein Bleisalz mit einer Natronlösung, so scheidet sich Bleioxydhydrat, als weisses amorphes Pulver aus; löst man es in einem Ueberschuss einer Natronlösung, so krystallisirt beim längeren Stehen Bleioxyd wasserfrei in gelben und rothen Krystallen heraus; im letzteren Falle war also die nöthige Zeit vorhanden, dass die Bleioxydatome zu Krystallen sich an einander legen konnten und dadurch konnte die Krystallisationskraft die chemische Verwandtschaft zwischen Bleioxyd und Wasser aufheben. Kühlt man das flüssige Roheisen, welches 5,3 p. C. Kohle enthält, rasch ab, indem man es in Wasser fliessen lässt, so löst es sich in Salzsäure ohne Rückstand auf; lässt man die flüssige Masse langsam erkalten, so ist hinreichend Zeit vorhanden, dass die Krystallisationskraft der Kohle thätig werden und diese als Graphit krystallisiren kann, indem die chemische Verbindung dadurch getrennt wird, beim Auflösen in Säuren bleibt der Graphit in Krystallen zurück.

Das krystallinisch-körnige Selen, welches man auf diese Weise erhält, ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich, während das rasch erkaltete darin löslich ist; es hat in diesem Fall also nicht allein ein Krystallisiren stattgefunden, sondern es ist dadurch ein anderer Körper, ein allotropes Selen entstanden.

Erhitzt man das aus Schwefelkohlenstoff krystallisirte Selen rasch, indem man es in einen kleinen Platintiegel schüttet und diesen in ein bis 200° erwärmtes Luftbad *aufhängt*, so schmelzen die Krystalle und geben beim

raschen Erkalten eine glasige Masse; das krystallinisch-körnige Selen und das aus Selenkalium krystallisirte Selen verändern sich nicht, wenn sie auf dieselbe Weise erhitzt werden; das krystallinisch-körnige Selen schmilzt erst jenseits 200°, nach Hittorf bei 217°.

Grössere Stücke von glasigem Selen werden durch die ganze Masse hierdurch körnig-krystallinisch, wenn man sie in einem Glasrohr eine Zeit lang in kochendem Wasser einer Temperatur von 100° aussetzt; sie ändern ihre äussere Form nur wenig um, scharfe Kanten bleiben fast unverändert, inwendig aber bilden sich kleine Höhlungen.

Das in Schwefelkohlenstoff unlösliche Selen hat eine viel dunklere Farbe, als das lösliche, selbst wenn man es zu einem ziemlich feinen Pulver zerreibt, oder einen Strich damit auf unglasirtes gebranntes Porcellan macht; das ganz feine Pulver jedoch z. B. ein Strich auf Pergament gemacht, erscheint, welches Selen man nehmen mag, ganz von gleicher Farbe.

Glasiges Selen, welches viele Jahre aufbewahrt worden war, ist ganz unverändert geblieben, nimmt also nicht wie die glasige arsenige Säure einen krystallinischen Zustand an.

Uebergiesst man amorphes Selen, welches man durch Reduction der selenigen Säure vermittelst schwefliger Säure erhalten hat, mit Schwefelkohlenstoff, so wird es nach einigen Wochen vollständig in krystallinisches Selen umgeändert, woran die Form sich nicht bestimmen lässt, welches aber vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Es ist keine seltene Erscheinung, dass amorphe Pulver in gewissen Flüssigkeiten sich in krystallinische umändern, selbst wenn an eine theilweise Lösung, also an ein successives Lösen und Krystallisiren nicht gedacht werden kann; in der Regel ist aber das Letztere der Grund dieser Veränderung. Am deutlichsten kann man die Umänderung eines festen Körpers, sowohl ohne als bei vorhergegangener Lösung in Krystalle, deren Bildung man beobachten kann, bei der von Frankenheim entdeckten Veränderung der rhomboëdrischen Krystalle des Salpeters in die prismatischen unter dem Mikroskop studiren; indem zuerst in

einem Tropfen der Salpeterlösung sich in der Flüssigkeit gewöhnlich am Rande Rhomboëder bilden und nachher einzelne Prismen entstehen; wenn die Rhomboëder nicht von diesen berührt werden, so lösen sie sich schnell auf, und die Prismen vergrössern und vermehren sich und zuletzt sind nur noch diese vorhanden. Berührt dagegen der prismatische Krystall ein Rhomboëder, so findet von dem Berührungspunkt die Umänderung aller Rhomboëder, die sich berühren, sehr schnell statt, man kann sie jedoch mit dem Auge verfolgen und sich überzeugen, dass jedes Rhomboëder, ohne sich zu lösen, in eine Gruppe von vielen Prismen, mit Beibehaltung der äussern Umrisse des Rhomboëders sich umändert.

Ein Niederschlag, welcher so dicht ist, dass sich die einzelnen Theile unmittelbar berühren, oder bei welchem man durch Kochen oder Bewegung der Flüssigkeit, worin er sich befindet, eine successive Berührung derselben bewirkt, ist einer grossen Anzahl von rhomboëdrischen Salpeterkrystallen zu vergleichen, die aneinander liegen; auf diese Weise findet unstreitig die von Fremy entdeckte Bildung des krystallinischen Zinnoxydul statt.

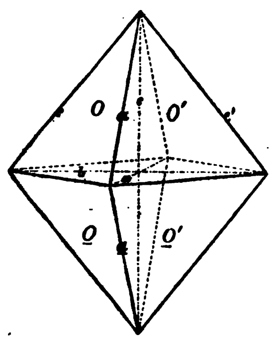
Schwefelkohlenstoff in Berührung mit glasigem Selen ändert dieses nicht in krystallinisches um, wie er beim Schwefel die schiefen rhombischen Prismen in Rhomben-Oktaëder umändert; verschafft man sich glasiges Selen in Körnern, dadurch, dass man flüssiges Selen in Wasser giesst und lässt es einige Wochen mit Schwefelkohlenstoff in einem verschlossenen Gefäss stehen, so löst sich vom glasigen Selen auf, und das Gelöste setzt sich in kleinen Krystallen mit glänzenden Flächen auf die Körner ab; in diesem Fall findet also ein successives Lösen und Krystallisiren statt.

Aus den angeführten Thatsachen folgt, dass das krystallinisch-körnige Selen und das aus der Selenkalium- oder Selennatriumlösung krystallisirte Selen identisch sind, und wesentlich verschieden von dem aus Schwefelkohlenstoff krystallisirten. Das Selen in diesen beiden verschiedenen Zuständen verhält sich wie der Schwefel in der Form des schiefen rhombischen Prismas und in der des Rhomben-

Oktaëders; das Selen zeigt jedoch ein viel grösseres Beharren (Stabilität) in seinen beiden Zuständen, die man entschieden als isomere oder allotrope anzusehen hat. Von diesen unterscheidet sich das Selen, als Pulver oder glasige Masse durch seinen amorphen Zustand; als amorpher Körper gehört es jedoch wohl dem aus Schwefelkohlenstoff krystallisirten Selen zu.

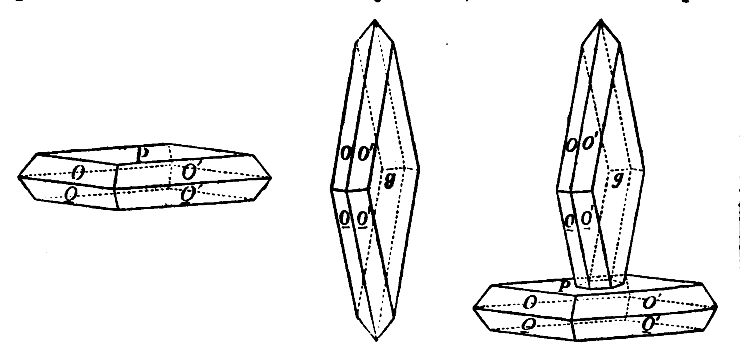
Die Krystallform des Jods.

Das Jod erhält man durch Sublimation, durch Schmelzen und aus verschiedenen Lösungen in bestimmten Krystallen; es hat stets dieselbe Form und zeigt nichts von ungewöhnlichen interessanten Erscheinungen, die man beim Schwefel, Selen und Phosphor beobachtet. Durch Sublimation erhält man es in sehr schönen Krystallen, wenn man einen Kolben oder ein langes weites Rohr in ein Sandbad etwa von 50° stellt; beim raschen Sublimiren bilden sich zu dünne Krystalle. Aus einer Lösung des Jods in wässriger Jodwasserstoffsäure erhält man es in sehr grossen Krystallen, wenn man sie in einer offenen Flasche längere Zeit hinstellt, in dem Verhältniss wie der Sauerstoff der Luft sich mit dem Wasserstoff verbindet, scheidet sich das Jod und zwar so langsam aus, dass sich nur einige grosse Krystalle bilden. Lässt man eine Lösung von Jod in Alkohol verdampfen, so erhält man nur kleine Krystalle. Das flüssige Jod krystallisirt sehr leicht beim Erkalten und man erhält es auf dieselbe Weise in bestimmten Krystallen wie den Schwefel. Die Form der Jodkrystalle ist von Wollaston und Marchand angegeben aber nicht genau bestimmt; ich habe mir so gut ausgebildete Krystalle darzustellen gesucht, dass ich sie mit dem Reflexionsgoniometer messen konnte.



Die Krystallform des Jods ist ein Rhomben-Oktaëder *O*, mit den Seitenflächen *M*, *g* und der Endfläche *P* des dazu gehörenden Prismas und den Flächen der

Rhomben-Oktaëder: $3o$, ${}^{3}\frac{O}{2}$ $\frac{O}{9}$. Bei den sublimirten Krystallen ist entweder die Fläche P oder die Fläche g so stark ausgebildet, dass sie dadurch als platte rhombische Tafeln erscheinen; zuweilen hat sich die eine Tafel auf der andern so ausgebildet, dass die Flächen der einen den entsprechenden der anderen parallel sind. Dieselbe Ausbildung findet bei den Krystallen statt, welche man durch Schmelzen erhält; diese zind zwar gross, haben aber selten gut ausgebildete Flächen. Bei den Krystallen, die beim Verdampfen

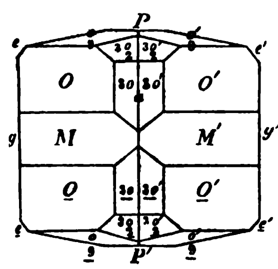


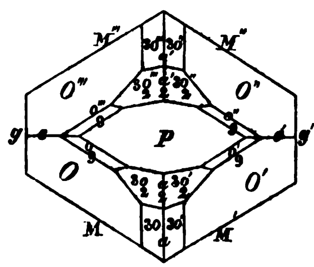
einer alkoholischen Lösung sich bilden, sind die Flächen O in der Regel vorherrschend, die Flächen g und P sind vorhanden aber wenig ausgebildet; zuweilen sind die Flächen $3o$ grösser als die Flächen O. Aus einer Lösung von Jod in wässriger Jodwasserstoffsäure erhielt ich Krystalle, bei denen die Elächen ${}^{3}\frac{O}{2}$ so ausgebildet waren, dass P gar nicht vorhanden war und O und g nur sehr klein erschienen. Die Flächen M und $\frac{O}{9}$ kommen nur selten vor.

Am besten waren die sublimirten Krystalle zu bestimmen, in der Luft verdampft von den Flächen das Jod aber so schnell, dass eine genaue Einstellung für das grössere Goniometer unmöglich war; ihre Neignng musste daher mit einem kleinen Reflexionsgoniometer bestimmt werden. Als Mittel von mehreren Messungen ergab sich für die Neigung von $O : O'$ und von $O : O''$ 118°18′ und 135°52. Das Verhältniss der Flächen gegen einander ist sowohl durch das Reflexionsgoniometer, als durch den *Parallismus* der Kanten ermittelt worden, und die Dimen-

ıen und die Neigung der Flächen und Kanten sind aus ı angegebenen Winkel und diesem Verhältniss beꞌhnet.

Die Linie *c*, *a*, *b* oder die Länge, Höhe und Breite des ꞌaëders verhalten sich wie **1 : 2,055 : 1,505**





$O : O'$	=	118°18′
$O : g$	=	125°51′
$g : P$	=	90°
$O : O''$	=	44°8′
$O : \underline{O}$	=	135°52′
$O : P$	=	112°4′
$M : P$	=	90°
$M : M$	=	112°48′
$M : g$	=	123°36′
$a : a'$	=	51°54′
$a : \underline{a}$	=	128°6′
$e : e'$	=	72°27′
$e : g$	=	143°57′
$3o : 3o'$	=	157°29′
$3o : g$	=	101°15½′
$3o : O$	=	160°22½′
$3o : 3\underline{o}$	=	129°10′
$3o : P$	=	115°15′
$\frac{3o}{2} : \frac{3o''}{2}$	=	87°5′
$\frac{3o}{2} : P$	=	133°32½′
$\frac{3o}{2} : \frac{3\underline{o}}{2}$	=	92°55′
$\frac{3o}{2} : \frac{3o'}{2}$	=	161°57′
$\frac{3o}{2} : g$	=	99°1′
$\frac{o}{9} : \frac{o''}{9}$	=	149°21′

$$\frac{o}{9}' : P = 164^{0}40'$$
$$\frac{o}{9} : \frac{o}{9}''' = 154^{0}34'$$

Die Krystallform des Phosphors.

Die Krystallform des gewöhnlichen Phosphors habe ich schon früher beschrieben, sie ist ein reguläres Dodekaëder; dieselbe Form erhält man, wenn man grössere Mengen von flüssigem Phosphor erkalten lässt und dabei wie beim Schwefel verfährt. Der auf gewöhnliche Weise, also der sehr schnell erkaltete Phosphor ist glasartig auf dem Bruch und ohne krystallinisches Gefüge; nach einiger Zeit erleidet er, wie die glasige arsenige Säure, von Aussen nach Innen eine Veränderung, indem er sich in eine weisse undurchsichtige Masse umändert, von welcher Rose gezeigt hat, dass sie aus reinem Phosphor bestehe; an dieser Kruste habe ich nie deutliche Krystalle entdecken können, und ich wage nicht zu bestimmen, ob diese Umänderung stets darauf beruht, dass glasiger amorpher Phosphor krystallinisch wird, oder auch nicht zuweilen darauf, dass der Phosphor eine andere Krystallform annimmt; nur beim Schmelzen grösserer Mengen habe ich Phosphor mit krystallinischer Structur erhalten.

Sehr schöne Phosphorkrystalle erhält man, wenn man Phosphor in einem luftleeren Rohr oder einem Rohr, welches mit einer Gasart, in welcher der Phosphor sich nicht oxydiren kann, gefüllt ist, in einem Sandbade schwach erwärmt oder dem Sonnenlichte aussetzt; der Phosphor verflüchtigt sich leicht von einer Stelle zur Andern und setzt sich an die kälteren Theile des Rohrs in kleinen Krystallen an, die sehr gut spiegelnde und glänzende Flächen zeigen, die aber, weil man sie nicht herausnehmen kann, sich nicht messen lassen. Nie habe ich beim Verflüchtigen des Phosphors durch dunkle Wärme in solchen Röhren die geringste Spur eines Leuchtens bemerkt, so dass Sauerstoffgas eine nothwendige Bedingung ist, damit der Phosphor leuchte. Die sublimirten kleinen Krystalle sind farblos und durchsichtig, gegen das polarisirte Licht verhalten sie sich eben so, wie die Phosphorkrystalle, die man durch Erkalten einer heissen concentrirten Lösung des

Phosphors in Terpenthinöl erhält, nämlich wie Krystalle, die zum regulären System gehören; dieses Verhalten ist für die Krystallform entscheidend, da das Rhomboëder des Arseniks, womit der Phosphor isomorph sein könnte, an den Winkeln nur wenig von dem Würfel verschieden ist und die Phosphorkrystalle sehr schwer zu messen waren. Im Sonnenlichte färben sich die sublimirten Krystalle bald roth ohne ihre Form zu ändern, in der Regel ist es nur die äusserste Schicht, die sich umändert. Die Krystalle sind also nicht krystallisirter rother Phosphor; ich habe diesen nie krystallisirt erhalten können, und grosse Stücken desselben, die ich dem Entdecker der Natur dieses Körpers, Schrötter, verdanke, zeigen keine Spur von krystallinischem Gefüge. Die Umänderung des gewöhnlichen Phosphors in rothen kann man sehr gut verfolgen, wenn man Phosphor nahe bei seinem Kochpunkt in einem Reagensglase erhitzt; bei 216° beginnt schon die Veränderung, bei 225° ist sie schon recht bedeutend; es scheiden sich zuerst kleine Mengen des rothen Phosphors aus, die in dem flüssigen schwimmen: der flüssige scheint seine Farbe nicht zu verändern und der röthliche Schein, welchen er zeigt, rührt von dem beigemengten rothen Phosphor her, bald wird er trübe und ganz undurchsichtig: selbst bei Anwendung grösserer Mengen erhält man, nachdem man mit Schwefelkohlenstoff den gewöhnlichen Phosphor weggenommen hat, nur so kleine Körner, dass man eine Form mit der stärksten Vergrösserung unter dem Mikroskop nicht daran erkennen kann, sie sind mit rother Farbe durchscheinend; der rothe Phosphor scheint sich in dem flüssigen nicht aufzulösen; man kann diesen mit Stücken von rothem Phosphor kochen, ohne dass diese sich ververändern, der rothe Phosphor ändert sich erst jenseits des Kochpunkts des gewöhnlichen in diesen um, und nimmt gasförmigen Zustand an, ohne zu schmelzen. Ein Thermometer, dessen Kugel sich in stark kochendem Phosphor befand, zeigte 266°, welches nach Dulong einer Temperatur von 260° entspricht. Auch rother Phosphor, den ich durch eine unvollständige Verbrennung des Phosphors unter Wasser oder in der Luft mir verschaffte, und

den man früher für Phosphoroxyd hielt, war nie krystallinisch. Man erhält ihn am leichtesten, wenn man in einer grossen irdenen Schale ein Stückchen Phosphor nach dem anderen entzündet und den Phosphor, bis die Verbrennung jedes Stückchens aufgehört hat, in der Schale herumfliessen lässt; den Rückstand zieht man abwechselnd mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol und mit Wasser aus; destillirt bei Ausschluss von Sauerstoff hinterlässt er keinen Rückstand, also keine Phosphorsäure, er ist also reiner Phosphor, wie dieses auch aus den Versuchen von Schrötter folgt.

XXXV.

Chemische Mittheilungen.

Von

Prof. C. F. Schönbein.

1) *Ueber die Entfärbung der Indigolösung und der Lakmustinktur durch Wasserstoffschwefel.*

In frühern Mittheilungen ist gezeigt worden, dass schweflichte Säure und schweflichtsaure Salze in schwachem Grade die Indigolösung und indigoschwefelsaure Salze entfärben, diese Farbenveränderung aber nicht auf einer Zerstörung oder Desoxydation des Farbstoffes beruhe, insofern die Färbung des Indigos schon durch blosse Temperaturerhöhung wieder zum Vorschein kommt, wie überhaupt durch alle Mittel sich herstellen lässt, durch welche die schweflichte Säure zerstört oder oxydirt wird. Schwefelwasserstoff bläut die durch SO_2 entfärbte Indigolösung eben so gut, als ozonisirter Sauerstoff oder Chlor.

Ich habe ferner gezeigt, dass in gleicher, nur in viel kräftigerer Weise auf die Indigolösung eine Säure einwirke welche beim Durchgang eines Stromes durch wässrige

schweflichte Säure an der negativen Elektrode, bei der Einwirkung der phosphorichten Säure oder des Zinkes auf SO_2 entsteht. Da jene so kräftig entfärbende Säure unbeständig ist, bei gewöhnlicher Temperatur langsamer, bei erhöhter rascher sich zersetzt, so bläut sich die durch sie entfärbte Indigolösung ohne alle Mithülfe des freien Sauerstoffes oder anderer oxydirenden Agentien, langsamer bei gewöhnlicher — rascher bei höherer Temperatur; die Färbung der Indigolösung wird aber auch hergestellt sowohl durch Schwefelwasserstoff, als oxydirende Mittel, weil diese Agentien die bleichende Säure rasch zersetzen.

Nach meinen Beobachtungen verhält sich der Wasserstoffschwefel HS_5 ähnlich der letzterwähnten Säure, nur aber bei weitem nicht so energisch wie diese.

Schüttelt man einige Unzen Wasser, durch Indigolösung stark blau gefärbt, mit einigen Tropfen Wasserstoffschwefel, so entfärbt sich die Flüssigkeit ziemlich rasch, erhält aber ihre blaue Farbe wieder unter folgenden Umständen:

1. Von selbst. Ueberlässt man bei völligem Ausschluss der atmosphärischen Luft die gebleichte Flüssigkeit sich selbst, so bläut sie sich allmählich wieder unter Ausscheidung von Schwefel, was bei erhöhter Temperatur sehr rasch geschieht.

2. Durch oxydirende Agentien. Ozonisirter Sauerstoff, ozonisirter Aether, ozonisirtes Terpenthinöl, Untersalpetersäure, Bleisuperoxyd, Chromsäure, Uebermangansäure, die Lösung von Eisenoxydsalzen, Chlor, Brom, Hypochlorite nicht im Ueberschuss angewendet, stellen die blaue Farbe augenblicklich her.

3. Durch Kali, Natron, Ammoniak oder die kohlensauren Salze dieser Basen.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass unter allen Umständen, unter welchen der Wasserstoffschwefel zerlegt wird, auch die durch ihn entfärbte Indigolösung sich wieder bläut. HS_5 zersetzt sich bekanntlich von selbst, langsamer bei gewöhnlicher — rascher bei erhöhter Temperatur; die unter § 2 erwähnten oxydirenden Agentien entziehen dem Wasserstoffschwefel Wasserstoff und die Alkalien oder deren kohlensaure Salze Schwefelwasserstoff.

Wie HS_5 die Farbe des gelösten Indigoblaues aufhebt, ist schwer zu sagen; kaum dürfte aber anzunehmen sein, dass beide Substanzen eine chemische Verbindung mit einander eingehen, denn der Wasserstoffschwefel verhält sich in der entfärbten Indigolösung mit Bezug auf seine Zersetzung gerade so, als ob er frei wäre. Es gehört diese von HS_5 bewerkstelligte Entfärbung des Indigos wahrscheinlich zn den noch so wenig begriffenen Contactsphänomenen, welche sich genau anschliesst an diejenige, welche die oben erwähnte, die Indigolösung so energisch entbläuende eigenthümliche Säure des Schwefels verursacht.

Schliesslich bemerke ich noch, dass auch die Lakmustinktur von dem Wasserstoffschwefel gebleicht wird; sie nimmt aber nicht freiwillig wieder ihre ursprüngliche Färbung an, weder bei gewöhnlicher noch erhöhter Temperatur, wohl aber durch die oben erwähnten oxydirenden Agentien, wie auch durch den atmosphärischen Sauerstoff, was der Vermuthung Raum giebt, dass der Farbstoff durch den Wasserstoffschwefel desoxydirt werde.

---

2) *Ueber das Verhalten des ozonisirten Terpenthinöls und Aethers zum Arsen und Antimon.*

Schon vor Jahren wurde von mir gezeigt, dass der ozonisirte Sauerstoff das Arsen und Antimon bei gewöhnlicher Temperatur zu den Säuren dieser Metalle oxydire, das Arsen diese Oxydation aber viel rascher als das Antimon erleide, welcher Unterschied deshalb auch zur Unterscheidung beider Körper von einander dienen kann.

Vom Terpenthinöl, wie von den Camphenölen überhaupt, ist nun bekannt, dass sie, namentlich unter Lichteinfluss, Sauerstoff aufnehmen und denselben nach meinen Versuchen so enthalten können, dass er sich wieder auf andere oxydirbare Materien übertragen lässt; weshalb so beschaffene Oele als kräftig oxydirende Agentien, d. h. so *wie der ozonisirte* Sauerstoff selbst sich verhalten, aus

welchem Grunde ich dieselben auch ozonisirte Oele genannt habe.

Es liess sich daher zum Voraus vermuthen, dass das ozonisirte Terpenthinöl sich wie der freie ozonisirte Sauerstoff gegen die beiden genannten Metalle verhalten werde, und meine darüber angestellten Versuche haben auch diese Vermuthung vollkommen bestätigt. Beschlägt man eine Stelle der concaven Seite eines Porcellanschälchens mittelst der Marsh'schen Methode mit einem Arsenflecken, eine andere Stelle mit einem Antimonflecken, und übergiesst man beide Metallspiegel mit merklich stark ozonisirtem Terpenthinöl (das von mir bei diesen Versuchen angewendete enthielt ein halbes Procent ozonisirten Sauerstoffes), so wird der Arsenflecken, wenn er dünn war, schon nach 10—15 Minuten verschwunden sein, während der gleich beschaffene Antimonflecken noch nicht im Mindesten verändert erscheint, ja nach tagelangem Zusammenstehen mit ozonisirtem Terpenthinöl noch sein metallisches Aussehen zeigt.

Kaum ist nöthig zu bemerken, dass das reine Terpenthinöl eben so wenig Arsenflecken zum Verschwinden bringt, als es Indigolösung zu zerstören oder irgend eine andere Oxydationswirkung hervorzubringen vermag. Die Zerstörung des Arsenfleckens beruht ganz einfach auf der Umwandlung des Metalles in Arsensäure, bewerkstelligt durch den im Oele vorhandenen freien Sauerstoff, der, wie von mir gezeigt worden ist, im chemisch erregten Zustand sich befindet. Es ist daher die in Rede stehende Thatsache nur eine der vielen Oxydationen, welche mittelst ozonisirten Terpenthinöles bei gewöhnlicher Temperatur bewerkstelligt werden können. Aus voranstehenden Angaben erhellt demnach, dass zur Unterscheidung des Arsens vom Antimon das ozonisirte Terpenthinöl recht gut dienen kann und dieses Mittel, wenn es zur Hand ist, eine ganz einfache und sichere Anwendung zulässt.

Wie die Camphenöle, kann nach meinen Beobachtungen auch der Aether, obgleich nicht in einem so hohen Grade, ozonisirt werden, und so beschaffener Aether vermag In-

digolösung zu bleichen, Jodkaliumstärkepapier zu bläuen u. s. w. und er besitzt natürlich auch das Vermögen, Arsen zu Arsensäure zu oxydiren, wie schon aus der Thatsache erhellt, dass Arsenflecken, an die innere Wandung einer Flasche gelegt, verschwinden, wenn diese mit ozonisirtem Aether gefüllt wird. Wegen des kleinen Gehaltes an disponiblem Sauerstoff, den der Aether enthalten kann, findet jedoch die Zerstörung der Arsenflecken etwas langsam statt.

Dass auch bei der langsamen Verbrennung des Aethers, wie man sie leicht durch eine erwärmte Platindrathspirale in einer lufthaltigen Flasche bewerkstelligen kann, ein eminent oxydirendes Agens auftrete, im Stande, unter geeigneten Umständen eine Reihe von Körpern zu oxydiren, z. B. das Indigoblau zu Isatin, SO_2 zu SO_3, PbS zu $\ddot{P}\ddot{S}$, das gelbe Blutlaugensalz zu rothem, die Hydrate der Oxyde des Bleies, Nickels, Kobaltes zu Superoxyd u. s. w., auch aus dem Jodkalium Jod abzuscheiden und deshalb das Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, kurz den ozonisirten Sauerstoff nachzuahmen, davon habe ich mich durch vielfache Versuche zur Genüge überzeugt.

Das nämliche Agens wirkt in gleicher Weise auch auf das Arsen ein, d. h. verwandelt dasselbe in Arsensäure.

In einfachster Weise lässt sich diese Reaction folgendermaassen zeigen: Man giesse in eine litergrosse lufthaltige Flasche mit etwas weiter Mündung einige Drachmen reinen Aethers nebst einigem Wasser, führe eine erhitzte aber nicht glühende Platindrahtspirale bis in die Mitte des Gefässes zum Behufe der Anfachung der langsamen Verbrennung ein, und bringe gleichzeitig eine mit einem Arsenringe behaftete Röhre in die Flasche. Unter diesen Umständen wird der Metallspiegel, falls er dünn ist, rasch verschwunden sein, während ein gleich beschaffener Antimonflecken noch keine merkliche Veränderung zeigt.

---

3) *Ueber ein eigenthümliches Verhalten der Kleesäure zum Eisenoxyd.*

Bekanntlich giebt es kleesaures Eisenoxydkali, Eisenoxydnatron und Eisenoxydammoniak, welche sich durch die ihnen zukommende grüne Farbe von den übrigen Eisenoxydsalzen auffallend unterscheiden und darin gewissen Eisenoxydulsalzen, z. B. dem Eisenvitriol gleichen. Wie aus Nachstehendem erhellen wird, zeigen jene drei Salze nicht blos in optischer Hinsicht, sondern auch noch in anderweitigen und namentlich chemischen Beziehungen mancherlei Aehnlichkeiten mit den löslichen Eisenoxydulsalzen, z. B. dem Eisenvitriol.

Schon der Geschmack der erwähnten Doppelsalze gleicht mehr demjenigen des Vitriols, als dem eines löslichen Oxydsalzes, jener ist etwas süsslich, dieser herb zusammenziehend.

Die Eisenoxydulsalze sind noch merklich paramagnetisch, die Eisenoxydsalze dagegen nach Faraday magnetisch indifferent; gemäss den auf mein Gesuch von meinem Collegen Herrn Wiedemann angestellten Versuchen ist das kleesaure Eisenoxydkali paramagnetisch und verhält sich der Magnetismus dieses Salzes zu dem des Eisenvitriols ungefähr wie 4 : 5 für gleiche Gewichte der krystallisirten Salze.

Wie die Eisenvitriollösung, so ist auch diejenige des kleesauren Eisenoxydkali in voltascher Beziehung positiv gegen alle Eisenoxydsalzlösungen. Während alle Eisenoxydsalzlösungen die frische Guajaktinctur augenblicklich auf das Tiefste bläuen, lässt die Lösung des kleesauren Eisenoxydkali besagte Tinctur völlig unverändert, wie dies auch die Lösung des Eisenvitriols thut; und wie die durch irgend ein Mittel gebläute Harzlösung mittelst gelösten Eisenvitriols wieder entfärbt wird, so auch durch die Lösung unseres Doppeloxalates.

Gelöste Eisenoxydsalze werden durch Schwefelcyanwasserstoffsäure blutroth gefärbt, die Eisenoxydulsalze nicht und eben so wenig die Lösung des kleesauren Eisenoxydkali u. s. w.

Schweflichte Säure und Sulfite färben die Eisenoxydsalzlösungen ebenfalls braunroth, nicht aber diejenigen der Eisenoxydulsalze und der Doppeloxalate.

Eisenoxydsalzlösungen zerstören die Indigolösung langsamer bei gewöhnlicher — rascher bei höherer Temperatur unter Bildung eines Oxydulsalzes, die Lösungen unserer Oxalate besitzen dieses Vermögen eben so wenig, als die der Oxydulsalze; man kann gelöstes und durch Indigotinctur nur schwach gebläutes kleesaures Eisenoxydkali bis zum Sieden erhitzen, ohne dass hierdurch die Farbe der Flüssigkeit zerstört oder Eisenoxyd zu Oxydul reducirt würde. Kalte und stark verdünnte Eisenoxydsalzlösungen zerstören die Indigotinctur sehr langsam, aber meinen frühern Mittheilungen zufolge bei Anwesenheit selbst kleiner Mengen von schweflichter Säure augenblicklich, nicht so die mit SO_2 versetzten Lösungen der Oxalate. Zwar ist die Anwesenheit der schweflichten Säure nicht ohne alle Wirkung, aber diese erfolgt sehr langsam.

Gerbestoff- und Gallussäure färben bekanntlich selbst sehr verdünnte Eisenoxydsalzlösungen bis zur Undurchsichtigkeit schwarzblau, nicht diejenigen der Eisenoxydulsalze und die Lösungen der Doppeloxalate nur schwach violett, d. h. gerade so, wie gelöstes schwefelsaures Eisenoxydul, das Spuren von Eisenoxyd enthält. Man kann daher mit jenen Säuren und unsern kleesauren Doppelsalzen keine Dinte erhalten.

Die oxydirbaren Metalle, ja selbst das Silber mit Eisenoxydsalzlösungen erhitzt, führen ziemlich rasch das Oxyd auf Oxydul zurück; diese Reduction wird zwar auch in der Lösung unserer Oxalate durch solche Metalle bewerkstelligt, aber ungleich langsamer, als bei jedem andern Eisenoxydsalz.

Etwas concentrirtere Eisenoxydsalzlösungen färben das Jodkaliumstärkepapier augenblicklich tiefblau, nicht die gleich beschaffenen Lösungen der Oxalate, so wenig als die der Eisenoxydulsalze.

Eisenoxydsalzlösungen fällen aus der wässrigen Schwefelwasserstoffsäure beinahe augenblicklich den Schwefel aus, beim Vermischen des gelösten kleesauren Eisenoxyd-

kalis mit HS tritt nicht sofort die Schwefelausscheidung ein; sie erfolgt jedoch später, findet aber mit grosser Langsamkeit statt.

Aus voranstehenden Angaben erhellt, dass das optische, magnetische, volta'sche und chemische Verhalten der kleesauren Eisenoxydalkalien stark abweicht von demjenigen der übrigen Eisenoxydsalze und jene den Eisenoxydulsalzen in mancherlei Hinsicht gleichen. Den Herren Haidinger und Scheerer ist die optische Aehnlichkeit dieser Oxalate mit den Eisenoxydulsalzen nicht entgangen, und ersterer hat neulich versucht, die Ansicht geltend zu machen, gemäss welcher bei der Vereinigung der Kleesäure mit Eisenoxyd ein Aequivalent Sauerstoff dieser Basis zu O_2O_3 herüber träte und hierdurch eine Atomengruppirung entstünde, die sich optisch wenigstens als kohlensaures Eisenoxydul betrachten lasse.

Wie sinnreich auch diese Ansicht ist, so vermag ich sie doch nicht zu theilen, und zwar nicht blos deshalb, weil ich überhaupt nicht den atomistischen Hypothesen huldige, sondern noch aus besondern thatsächlichen Gründen. Wenn man den chemischen Einfluss der Kleesäure auf das Eisenoxyd der besprochenen Doppeloxalate allgemein ansdrücken will, so kann man sagen, dass er in einer Verminderung des oxydirenden Vermögens dieser Basis bestehe, und da letzteres nur einem der drei Sauerstoffäquivalente zukommt, welche im Eisenoxyde vorhanden sind, so liesse sich auch sagen, dass die Kleesäure dieses oxydirende Sauerstoffäquivalent inniger an das Eisen der Basis binde. Selbst verdünnte Lösungen von schwefelsaurem, salpetersaurem und salzsaurem Eisenoxyd sind noch merklich stark gefärbt, und wohlbekannt ist, dass diese Farbe viel heller wird oder gänzlich verschwindet beim Zufügen von Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. Dieser Säurezusatz führt aber nicht nur die erwähnte optische Veränderung herbei, sondern verursacht auch eine Abänderung des chemischen Verhaltens dieser Salze, die im Allgemeinen in der Verminderung ihres oxydirenden Vermögens besteht. Eine gefärbte Eisenoxydsalzlösung zerstört die Indigotinctur viel rascher, als die-

selbe Lösung, welche durch Zusatz von Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. entfärbt worden; aus Schwefelwasserstoff wird durch erstere der Schwefel rascher ausgeschieden, als durch letztere; Gallussäure und Gerbesäure färben die ungesäuerte blauschwarz, die gesäuerte nicht; frische Guajaktinctur wird durch die ungesäuerte Salzlösung tiefblau gefärbt, nicht so durch die stark gesäuerte. Hieraus erhellt, dass die Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. wie die Färbung, so auch das oxydirende Vermögen der Eisenoxydsalze vermindere. Da das dreifach schwefelsaure und das saure krystallisirbare salpetersaure Eisenoxyd farblose Salze sind, so lässt sich fragen, wie es komme, dass in ihnen die Farbe der Basis gänzlich verhüllt sei.

Die Hypothese des Herrn Haidinger lässt sich nicht anwenden, um die Farblosigkeit der letztgenannten Salze oder das Hellerwerden der Eisenoxydsalzlösungen überhaupt durch Säuren u. s. w. zu erklären; denn Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. sind Sauerstoffverbindungen bis zum Maximum oxydirt, und es ist daher schwer einzusehen, in welche Gruppirung die Sauerstoffatome des Eisenoxydes mit besagten Säuren treten sollten, damit man kein Eisenoxyd mehr in dem farblosen Salz anzunehmen braucht. Würde die schweflichte Säure eine Wirkung auf das Eisenoxyd hervorbringen, ähnlich derjenigen der Kleesäure, so möchte dies zu Gunsten der erwähnten Hypothese sprechen, und könnte man annehmen, dass ein Sauerstoffäquivalent des Eisenoxydes sich eben so zu SO_2 geselle, wie sich Herr Haidinger denkt, dass es zu O_2O_3 herantrete; die Erfahrung zeigt aber, dass SO_2 genau entgegengesetzt wirkt optisch und chemisch, dass es die Färbung und das oxydirende Vermögen der gelösten Eisenoxydsalze ausserordentlich verstärkt. Allmählich entfärbt sich freilich die Lösung, weil durch einen Theil des Sauerstoffes der Basis SO_2 in SO_3 übergeführt und das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt wird.

Es sei mir erlaubt, über die nächste Ursache besagter Farbenveränderungen meine eigene Ansicht auszusprechen. Schon vor einigen Jahren suchte ich darzuthun, dass der *Sauerstoff* sowohl im gebundenen als freien Zustande in

der Regel um so mehr Licht auslösche, je chemisch erregter derselbe sei, und ich führte zu Gunsten dieser Annahme unter andern Thatsachen die tiefe Färbung einer Anzahl von Sauerstoffverbindungen an, welche sich durch ihr eminentes oxydirendes Vermögen auszeichnen, wie z. B. die Untersalpetersäure, Chromsäure, Uebermangansäure, die metallischen Superoxyde, die Oxyde der edeln Metalle, des Kupfers, Eisens u. s. w., womit ich auch die allgemeine Thatsache in Verbindung brachte, dass die genannten und andere Sauerstoffverbindungen um so dunkler sich färben, je höher ihre Temperatur geht, und um so heller werden, je mehr man sie abkühlt, weil diese Temperaturverschiedenheiten wesentlich auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffes dieser Verbindungen einwirken. Einige dieser schon bei gewöhnlicher Temperatur stark gefärbten Verbindungen lassen sich durch gehörige Erkältung gänzlich farblos machen, wie z. B. die Untersalpetersäure, die bei 45° unter Null eine weisse krystallinische Substanz ist. Bei 60° unter Null erscheint das rothe Quecksilberoxyd schwachgelb; Wasser durch gallussaures Eisenoxyd bis zur Undurchsichtigkeit gefärbt, liefert bei sehr niedrigen Temperaturgraden ein völlig farbloses Eis u. s. w. Es waltet für mich daher kein Zweifel, dass jede Sauerstoffverbindung, welche bei steigender Temperatur sich dunkler färbt, auch bei einem gewissen Kältegrad farblos erscheinen würde, und hiezu rechne ich namentlich das Eisenoxyd und alle seine schon bei gewöhnlicher Temperatur stark gefärbten Salze. Wenn nun das optische Verhalten einer Substanz durch blossen Temperaturwechsel so sehr verändert werden kann, dass dieselbe bald weiss, gelb, roth, braun, schwarz erscheint, ohne dass hierbei die chemische Zusammensetzung der Materie eine Veränderung erleidet, wenn also z. B. das Eisenoxyd bei extremen Kältegraden farblos, bei hoher Temperatur schwarz ist, bei jeder Temperatur seine eigene Färbung hat, so kann man allerdings sagen, dass diese verschiedenen Färbungen von verschiedenen Lagerungsweisen der in Eisenoxyd vereinigten Atome herrühre; ich fürchte aber, dass mit einer solchen vagen Annahme wenig erklärt sei.

Färbung und Farbenveränderung vieler oxydirten Verbindungen gehen so häufig Hand in Hand mit dem Zustand und der Zu- oder Abnahme der chemischen Thätigkeit des in ihnen enthaltenen Sauerstoffes, dass man kaum umhin kann, einen innigen Zusammenhang zwischen beiden anzunehmen. Warum der chemisch thätigere Sauerstoff das Licht kräftiger auslöscht, als dies der minder thätige thut, darüber weiss ich freilich auch nichts zu sagen.

Mit Bezug auf die oben erwähnten Doppeloxalate geht meine Ansicht dahin, dass die darin enthaltene Kleesäure die chemische Thätigkeit des dritten im Eisenoxyd enthaltenen Sauerstoffäquivalentes vermindere und hierin der nächste Grund liege, weshalb besagte Eisenoxydsalze in so manchen Beziehungen den Eisenoxydulsalzen gleichen.

---

4) *Ueber die Gewinnung ozonisirten Sauerstoffes aus Silbersuperoxyd.*

Von der Ansicht ausgehend, dass nicht nur der freie, sondern auch der chemisch gebundene Sauerstoff in zwei Zuständen als O und als $\overset{o}{O}$ zu bestehen vermöge und in einer nicht kleinen Zahl oxydirter Materien dieses Element entweder blos in dem einen oder in dem andern Zustand, in manchen andern aber nur ein Theil desselben als O, ein anderer als $\overset{o}{O}$ vorhanden sei, gebe ich auch seit geraumer Zeit den Sauerstoffverbindungen Zusammensetzungsformeln, welche von den gewöhnlichen abweichen und wodurch ich die Zustände des chemisch gebundenen Sauerstoffes zu bezeichnen suche.

Wasser, Kali, Zinkoxyd u. s. w. ist HO, KO, ZnO u. s. w.; die sämmtlichen Oxyde der edlen Metalle, d. h. alle diejenigen, welche durch blosse Hitze völlig reducirt werden, sind für mich $R + n\overset{o}{O}$; die Superoxyde des Wasserstoffes, Stickstoffes, Bariums, Mangans, Bleies u. s. w. betrachte ich als $HO + \overset{o}{O}$, $NO_2 + 2\overset{o}{O}$, $BaO + \overset{o}{O}$, $MnO + \overset{o}{O}$, $PbO + \overset{o}{O}$ u. s. w. *Durch diese* Annahme geleitet, habe ich im Laufe der

letzten sechs Jahre eine grosse Zahl von Versuchen in der Absicht angestellt, aus einer $\overset{o}{O}$haltigen Verbindung ozonisirten Sauerstoff abzutrennen, ohne dass mir aber dies bis jetzt gelungen wäre. Der aus solchen Verbindungen abgeschiedene Sauerstoff verhielt sich immer als O, hatte also nach meiner Ansicht während seiner Abscheidung eine Zustandsveränderung erlitten aus Gründen, von denen einer wenigstens nahe genug liegt. Nach meinen eigenen und nach den Beobachtungen anderer Chemiker wird der freie ozonisirte Sauerstoff bei erhöhter Temperatur in gewöhnlichen übergeführt. Nun giebt es meines Wissens keine oxydirte Materie, aus welcher sich in der Kälte Sauerstoff durch chemische Mittel abtrennen lässt; es muss zu diesem Behufe in der Regel die Wärme zu Hülfe gerufen werden, also gerade das Agens, welches auch das freie $\overset{o}{O}$ sogleich in O überführt.

Wollen wir z. B. aus dem Bleisuperoxyd sein $\overset{o}{O}$ abtrennen, so müssen wir Wärme anwenden, ob wir es für sich allein oder mit Schwefelsäure behandeln; und ähnlich verhalten sich alle übrigen $\overset{o}{O}$haltigen Materien.

Allerdings macht das Bariumsuperoxyd dadurch eine Ausnahme von der Regel, dass manche Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur die Hälfte seines Sauerstoffes austreiben; es vergesellschaftet sich aber dieses $\overset{o}{O}$ mit Wasser zu $HO + \overset{o}{O}$ und dieses $\overset{o}{O}$ wird, wie wohl bekannt, durch die Wärme sowohl als durch eine Anzahl von Materien, wie Superoxyde u. s. w. in O verwandelt, auf welcher Zustandsveränderung eben nach meinem Dafürhalten diese Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes beruht.

Herr Houzeau hat unlängst der Pariser Akademie eine Mittheilung gemacht, in welcher er über die verschiedenen Zustände des in chemischen Verbindungen enthaltenen Sauerstoffes Ansichten entwickelt, die den von mir schon längst auspesprochenen vollständig gleichen und zur Unterstützung derselben führt der französische Chemiker die Thatsache an, dass Bariumsuperoxyd, mit dem ersten Hydrate der Schwefelsäure zusammengebracht, einen Sauerstoff liefere, der alle Reactionen des ozonisirten Sauerstoffes

zeige. Ich habe zwar diesen Versuch noch nicht wiederholt, halte aber die Angabe des Herrn Houzeau nicht für unwahrscheinlich, obwohl ich so ziemlich sicher bin, dass der auf die angegebene Weise aus dem Bariumsuperoxyd erhaltene Sauerstoff nur dem allerkleinsten Theil nach ozonisirt gewesen ist. Höchst wahrscheinlich enthält er nur Spuren des letzteren und waren es diese, welche sich durch den Geruch und die Wirkung auf das Jodkaliumstärkepapier noch zu erkennen gaben.

Die Angaben des französischen Chemikers veranlassten mich, meine früheren Versuche über die metallischen Superoxyde, Chromsäure, Uebermangansäure u. s. w. wieder aufzunehmen, und ich erlaube mir unter Vorbehalt späterer Mittheilungen über diesen Gegenstand einstweilen ein Ergebniss mitzutheilen, von dem ich glaube, dass es nicht ohne Interesse sei.

Bekanntlich vermag nach meinen Erfahrungen der ozonisirte Sauerstoff das Silber schon in der Kälte in Superoxyd zu verwandeln und ich stellte mir zu seiner Zeit auf diesem Wege gegen 20 Grm. besagter Verbindung dar, von der ich jedoch nur noch einen kleinen Rest besitze, da der grössere Theil an wissenschaftliche Freunde verschenkt wurde. Mit dieser winzigen Menge wurden die Resultate gewonnen, die im Nachstehenden mitgetheilt sind, und wenn dieselben noch so lückenhaft erscheinen, so muss dies mit der Kleinheit des Materials entschuldigt werden, mit dem ich sie erhalten. Später hoffe ich Vollständigeres mittheilen zu können.

Wird Silbersuperoxyd mit Hülfe der Wärme reducirt, so erhält man aus ihm gewöhnlichen Sauerstoff, solchen also, der geruchlos ist, das Jodkaliumstärkepapier unverändert lässt, die frische Guajaktinctur nicht bläut u. s. w., ganz anders aber das Ergebniss, wenn mittelst Schwefelsäure aus dem Superoxyd die Hälfte seines Sauerstoffes abgetrieben wird.

Beim Zusammenbringen des ersten Hydrates der Schwefelsäure mit besagtem Superoxyd findet schon in der Kälte eine eben so lebhafte Gasentwicklung statt, als die ist, welche kräftige Säuren mit Carbonaten veranlassen;

es bildet sich unter diesen Umständen natürlich schwefelsaures Silberoxyd und ist das entbundene Gas Sauerstoff, aber Sauerstoff, der sich theilweise im ozonisirten Zustand befindet, wie dessen Geruch und chemische wie auch die volta'schen Reactionen beweisen.

1. *Physiologisches Verhalten.* Was den Geruch betrifft, so ist er demjenigen des durch elektrische Funken, oder Phosphor ozonisirten Sauerstoffes ähnlich und erinnert an Chlor. Kleine Mengen davon eingeathmet verursachen eine Art von Engbrüstigkeit (Asthma), ganz so, wie dies auch die (durch Phosphor) ozonisirte Luft thut.

2. *Volta'sches Verhalten.* Platin- oder Goldstreifen nur kurze Zeit in diesen Sauerstoff gehalten werden negativ polarisirt, wie durch den mittelst elektrischer Funken oder Phosphors ozonisirten Sauerstoff.

3. *Chemisches Verhalten.* Papierstreifen mit frisch bereiteter Guajaktinctur bereitet oder feuchtes Jodkaliumstärkepapier, färben sich in diesem Sauerstoff blau, wie in ozonisirter Luft, und wie in dieser von Indigolösung, Lakmustinctur oder Schwefelblei durchdrungenes Papier sich bleicht, so auch in dem fraglichen Sauerstoffe. Bekanntlich wird selbst das krystallisirte gelbe Blutlaugensalz durch ozonisirten Sauerstoff in das rothe verwandelt, ganz so verhält sich auch unser Sauerstoff gegen besagtes Salz.

Diese Reactionen beweisen zur Genüge, dass der aus dem Silbersuperoxyd mittelst Schwefelsäurehydrat entbundene Sauerstoff Eigenschaften hat, die der gewöhnliche nicht besitzt und welche alle dem durch Elektricität oder Phosphor modificirten Sauerstoff zukommen, man darf daher auch schliessen, dass jener Sauerstoff entweder ganz oder theilweise im ozonisirten Zustande existire. Würde ersteres der Fall sein, so müsste er durch eine Lösung z. B. von Jodkalium oder gelbem Blutlaugensalz geleitet gänzlich verschluckt werden, ähnlich dem Chlor, weil das Kalium dieser Salze das $\overset{o}{O}$ augenblicklich aufnimmt. So weit nun meine in so kleinem Massstabe angestellten Versuche über diesen Punkt ein Urtheil ge-

statten, wird nur eine unmerkliche Menge des fraglichen Sauerstoffes von Jodkalium verschluckt und tritt derselbe als O aus der Salzlösung. Aus dieser Thatsache scheint zu erhellen, dass das aus dem Silbersuperoxyd abgeschiedene Gas ein Gemenge von ozonisirtem und gewöhnlichem Sauerstoff ist, in welchem letzterer so stark vorwaltet, dass durch die gänzliche Entfernung von $\overset{o}{O}$ das Volumen von O nicht merklich vermindert wird. Es würden somit in dem fraglichen Gase nur Spuren von ozonisirtem Sauerstoff vorhanden sein, die aber hinreichen, um noch deutlich das Geruchsorgan zu afficiren und alle die volta'schen und chemischen Reactionen zu veranlassen, welche weiter oben mitgetheilt worden sind.

Aber selbst diese kleinen Spuren ozonisirten Sauerstoffes, die man unter den erwähnten Umständen erhält, scheinen mir zu Gunsten der Ansicht zu sprechen, gemäss welcher der aus dem Superoxyd entbundene Sauerstoff in dieser Verbindung im $\overset{o}{O}$ Zustande existirte; denn wenn dies nicht der Fall wäre, so sieht man nicht ein, warum auch nur die kleinste Menge ozonisirten Sauerstoffes auftreten sollte, warum nicht sämmtlicher entbundene Sauerstoff O sei. Andererseits darf man aber auch fragen, warum denn nicht aller erhaltene Sauerstoff als $\overset{o}{O}$ sich verhalte, wenn er doch als solcher im Superoxyd vorhanden gewesen sein sollte. Auf diese Frage lässt sich folgendes antworten. Freies $\overset{o}{O}$ wird leicht unter dem Einfluss der Wärme und auch gewisser Contactsubstanzen, namentlich der metallischen Superoxyde in O übergeführt, und es zeichnet sich, wie oben angegeben worden, in dieser Hinsicht gerade das Silbersuperoxyd ganz besonders aus. In unserem Versuche nun wirken nach meinem Dafürhalten die beiden bezeichneten Ursachen zusammen, um das entbundene $\overset{o}{O}$ dem grössern Theile nach zu desozonisiren. Da, wo ein Theilchen Schwefelsäure mit einem Theilchen Superoxydes zusammen trifft, muss in Folge der eintretenden Bildung von Silbersulfat Wärme entbunden werden; diese Wärme verbreitet sich nun zwar rasch in die umgebende Flüssigkeit und wenn diese im Ver-

hältniss zum Superoxyd in grosser Menge vorhanden ist, so kann die Temperatur des Ganzen nicht merklich erhöhet werden. Allein das an der Reactionsstelle entbundene $\overset{o}{O}$ erfährt den Einfluss dieser Wärme, bevor sie sich weiter verbreitet hat, allerdings nur einen kurzen Moment aber doch lang genug, damit ein Theil dieses $\overset{o}{O}$ in O übergeführt werden kann. Trifft nun im Augenblick seiner Entbindung $\overset{o}{O}$ mit noch unzersetzt gebliebenem Silbersuperoxyd zusammen, so übt auch dieses, wie die Wärme, auf $\overset{o}{O}$ einen desozonisirenden Einfluss aus; denn die ganze Masse des mit Schwefelsäure behandelten Superoxydes wird nicht in einem und demselben ungetheilten Augenblick, sondern in, wenn auch schnell aufeinanderfolgenden Zeittheilen zersetzt, so dass freies $\overset{o}{O}$ nothwendig mit einigem Superoxyd in Berührung gerathen muss.

In der That haben mir meine Versuche, klein und wenig zahlreich wie sie noch sind, doch schon gezeigt, dass man um so mehr ozonisirten Sauerstoff aus derselben Menge Superoxydes erhält, je feiner gepulvert dieses ist, je mehr man es durch das zu seiner Zersetzung angewendete Schwefelsäurehydrat verbreitet und je niedriger die Temperatur ist, bei welcher die Zerlegung des Superoxydes bewerkstelliget wird; will man daher aus einer gegebenen Menge von AgO_2 möglichst viel ozonisirten Sauerstoff erhalten, so wende man das Superoxyd in möglichst fein zertheiltem Zustande an und bringe es mit verhältnissmässig viel Schwefelsäurehydrat zusammen.

Ich würde es für einen nicht ganz kleinen wissenschaftlichen Gewinn halten, wenn es einmal auf diese oder jene Weise gelänge, reinen ozonisirten Sauerstoff darzustellen, ein Ziel, das ich schon seit fünfzehn Jahren unablässig verfolge; denn so lange dies nicht der Fall ist, können sehr wichtige, auf diesen sonderbaren Körper sich beziehende und auf der Hand liegende Fragen nicht beantwortet werden.

Das im Obigen mitgetheilte von mir erhaltene Ergebniss lässt hoffen, dass ein solches Ziel erreichbar sei, verhehlen darf man sich jedoch nicht, dass die Lösung

der bezeichneten Aufgabe nicht leicht ist, eben der grossen Leichtigkeit wegen, mit der die Zustände des Sauerstoffes sich verändern, wie auch der Schwierigkeit halber die Einflüsse zu beseitigen, unter welchen $\overset{o}{O}$ in O übergeführt wird.

5) *Ueber ozonisirten Sauerstoff.*

Zu den oxydirten Materien, deren Sauerstoffgehalt entweder ganz oder nur theilweise im ozonisirten Zustand sich befindet, zähle ich die Oxyde und Superoxyde aller edeln Metalle, die Superoxyde und einige Säuren der unedeln Metalle und eine Anzahl von Oxydationsstufen nicht metallischer Elementarstoffe, z. B. das Wasserstoffsuperoxyd, die verschiedenen Säuren des Stickstoffes, Chlores, Bromes und Jodes, oder ganz allgemein ausgedrückt alle diejenigen Substanzen, welche unter dem Einfluss der Wärme Sauerstoff aus sich entwickeln lassen; denn, wie früher schon angegeben, betrachte ich die durch Wärme bewerkstelligte Umänderung des in den fraglichen Verbindungen enthaltenen $\overset{o}{O}$ in O als die nächste Ursache der Zersetzung besagter sauerstoffhaltiger Verbindungen.

Bisher hat man geglaubt, aller hierbei erhaltene Sauerstoff befinde sich in dem gewöhnlichen Zustande; meine neuesten Untersuchungen haben aber gezeigt, dass demselben, wenn auch nur sehr kleine, doch aber noch nachweisbare Mengen ozonisirten Sauerstoffs beigemengt sind, wie aus nachstehenden Angaben zur Genüge erhellen wird. Und ich will gleich hier der allgemeinen Thatsache erwähnen, dass die Menge des unter diesen Umständen auftretenden ozonisirten Sauerstoffes um so geringer ausfällt, je höher die Temperatur ist, welche die oxydirte Materie zur Sauerstoffentwicklung erfordert. Die Oxyde des Goldes, Platins und Silbers liefern desselben daher mehr, als die des Quecksilbers, letztere mehr als die des Mangans u. s. w.

Ehe ich die Ergebnisse meiner Versuche näher angebe, will ich in Erinnerung bringen, dass gewöhnlicher Sauerstoff die Guajaktinctur und das feuchte Jodkaliumstärke-

papier durchaus unverändert lässt, der ozonisirte Sauerstoff dagegen sofort bläut. Da die genannten Reagentien unter allen mir bekannten Substanzen bei weitem die grösste Empfindlichkeit gegen $\overset{\circ}{O}$ zeigen, so eignen sie sich nicht nur am besten die Anwesenheit kleiner Mengen desselben in gewöhnlichem Sauerstoffgas nachzuweisen, sondern sie sind wohl auch die einzigen chemischen Mittel, wodurch die Spuren des ozonisirten Sauerstoffes, welche der durch Erhitzung oxydirter Materien gewonnene Sauerstoff enthält, überhaupt nachgewiesen werden können.

Nach meinen Beobachtungen übertrifft die frischbereitete Guajaktinctur an Empfindlichkeit noch das feuchte Jodkaliumstärkepapier und deshalb habe ich mich auch ihrer bei den unten erwähnten Versuchen vorzugsweise bedient. Für Diejenigen, welche dieselben wiederholen wollen, bemerke ich, dass die gebrauchte Tinctur auf 100 Theile Weingeistes einen Theil möglichst unveränderten, d. h. braungelben durchsichtigen Harzes enthielt, immer frisch bereitet wurde und ich meine Prüfungen in folgender Weise anstellte. Es wurde in ein etwa 5—6 Zoll langes und einen halben Zoll weites Probeglas erst eine kleine Menge der Substanz gebraucht, aus welcher mittelst Erhitzung Sauerstoff entbunden werden sollte, dann in das Gefäss ein gehörig langer mit frischer Guajaktinctur (am eingeschobenen Ende) getränkter Streifen weissen Filtrirpapieres eingeführt, oder an dessen Stelle ein befeuchteter Streifen Jodkaliumstärkepapieres, und hierauf die sauerstoffliefernde Substanz über der Weingeistlampe erhitzt, wobei man natürlich darauf achtete, dass die Reagenspapiere nicht bis zu den erhitzten Stellen des Probeglases reichten. Sobald die Zersetzung der oxydirten Materie beginnt, fängt auch das Guajakpapier an sich zu bläuen und zwar um so rascher und tiefer, je niedriger die Temperatur, bei welcher sich aus der behandelten Substanz Sauerstoffgas entbindet.

Bis jetzt ist mir noch keine in der Hitze Sauerstoff abgebende Materie vorkommen, welche bei ihrer Zersetzung nicht die erwähnte Reaction auf das Guajakpapier hervor-

gebracht hätte, und ich habe, wo nicht alle, doch die allermeisten Substanzen dieser Art geprüft; ich stehe daher auch nicht an, anzunehmen, dass sie alle ohne Ausnahme bei ihrer Zersetzung neben gewöhnlichem Sauerstoff $\overset{\bullet}{O}$ frei werden lassen, mehr oder weniger, je nach der zur Zerlegung einer solchen Verbindung erforderlichen Temtur, aber wie gesagt, selbst im günstigsten Falle nur einen beinahe verschwindend kleinen Bruchtheil des gleichzeitig entbundenen gewöhnlichen Sauerstoffes.

Da zum Behuf der Darstellung der erwähnten oxydirten Verbindungen bisweilen Salpetersäure angewendet zu werden pflegt, wie z. B. bei der Bereitung des Bleisuperoxydes aus Mennige, des Quecksilber- und Silberoxydes aus den Nitraten dieser Metalle und somit möglicher Weise in besagtem Superoxyd u. s. w. noch Spuren eines Nitrates enthalten sein könnten, dieses aber bei der Erhitzung NO_4 erzeugen würde, welches das Guajakpapier ebenfalls zu bläuen vermag, so habe ich, um mich vor Täuschung sicher zu stellen, mir zu meinen Versuchen das Bleisuperoxyd aus der Menge mittelst Essigsäure, das Quecksilberoxyd aus Sublimat, das Silberoxyd aus Silbersulfat u. s. w. dargestellt. So bereitete Sauerstoffverbindungen konnten bei ihrer Erhitzung keine Untersalpetersäure liefern, und doch bläute der aus ihnen entbundene Sauerstoff das Guajakpapier. Kaum brauche ich zu sagen, dass der aus erhitzten Chloraten, Bromaten und Jodaten entwickelte Sauerstoff die gleiche Reaction hervorbrachte; da nun hierbei nach Angabe mehrer Chemiker sich auch Spuren von Chlor, Brom und Jod entbinden und diese Körper auf das gelöste Harz gerade so wie der ozonisirte Sauerstoff wirken, so würde man die in dem eben erwähnten Fall eintretende Bläuung theilweise wenigstens auf Rechnung des Chlores u. s. w. zu setzen haben.

Was die Wirkung des aus oxydirten Materien durch die Hitze entbundenen Sauerstoffes auf das befeuchtete Jodkaliumstärkepapier betrifft, so zeigt dieselbe der aus den Oxyden der edlen Metalle gewonnene Sauerstoff in sehr merklicher Weise; der aus Silbersuperoxyd (mittelst

Silbers und ozonisirten Sauerstoffes direct dargestellt) oder gewöhnlichem Silberoxyd abgetriebene Sauerstoff färbt das Reagenspapier in wenigen Secunden stark blau, während der aus Mangansuperoxyd erhaltene nur sehr schwach wirkt.

Dass bei der Erhitzung $\overset{o}{O}$haltiger Substanzen ein Theil des ausgeschiedenen Sauerstoffs der desozonisirenden Wirkung der Wärme entgeht, ist eine auffallende Thatsache, die ich nicht zu erklären vermag.

XXXVI.

Ueber die Zusammensetzung und den Nahrungswerth einiger in der Landwirthschaft als Futtermittel angewendeter Fabrik-Rückstände.

Von

Dr. H. Ritthausen.

I.

Destillations-Rückstände von der Spiritus-Fabrikation aus Kartoffeln (Schlempe).

Die Untersuchungen, deren Resultate ich im Folgenden mittheile, sind sämmtlich mit Rückständen ausgeführt worden, welche aus einem nach seiner Zusammensetzung mir bekannten Material und mit Anwendung der in den Brennereien zur Alkoholproduktion allgemein befolgten Methoden dargestellt sind. Art und Weise der Ausführung der Versuche ergiebt sich aus der zunächst folgenden Tabelle. Bei der chemischen Untersuchung der Rückstände war es für den vorliegenden Zweck ausreichend, deren Gehalt an Wasser, Asche, Stickstoff, Pflanzenfaser und an

stickstofffreien Bestandtheilen (ohne Rücksicht auf die verschiedene Natur der letzteren) zu bestimmen, da durch das Mengenverhältniss dieser Substanzen der Charakter und Werth irgend eines Futterstoffes im Allgemeinen sehr genau bezeichnet wird. Die Analysen der in den Versuchen 9—14 erhaltenen Rückstände sind zum Theil von meinem Assistenten, dem Chemiker Herrn Scheven ausgeführt.

Nachstehende Tabelle enthält die speciellen Ergebnisse der während eines jeden Versuchs vorgenommenen Bestimmungen, aus denen die Verhältnisszahlen, welche auf die Ermittelung der Quantität und des Wassergehaltes der Schlempe Bezug haben, berechnet sind.

No. des Versuchs.	Kartoffeln, Malz und Hefe. Pfd.	Trockensubstanz. Pfd.	Quantität der Maische. Pfd.	Verhältniss zwischen Trockensubstanz und Wasser.	Proc. des Saccharometers.	Gewicht der ausgegohrenen Maische. Pfd.	Gewicht der Schlempe. Pfd.	Gewicht des absoluten Alkohols, berechnet aus dem Vergährungsgrade. Pfd.
2	K. 40 M. 5 H. 0,5	9,6 2,6 0,2	—	—	—	—	—	—
3	do.	do.	65	1 : 4,3	—	59,4	76,8	—
4	K. 36 M. 5 H. 0,4	8,6 2,6 0,15	73,6	1 : 5,5	—	69,0	86,7	—
5	do.	do.	79	1 : 5,9	—	74,0	91,4	—
6	K. 30 M. 3,8 H. 0,2	7,2 2,0 0,1	63,4	1 : 5,8	vor d. Gährung 12 nach d. Gährung 1	59,2	78,2	2,6
7	K. 30 M. 3 H. 0,2	7,2 1,6 0,1	64,1	1 : 6,2	vor d. Gährung 12 nach d. Gährung 1	59,8	76,9	2,6

No. des Versuchs.	Kartoffeln, Malz und Hefe.	Trockensubstanz.	Quantität der Maische.	Verhältniss zwischen Trockensubstanz und Wasser.	Proc. des Saccharometers.	Gewicht der ausgegohrenen Maische.	Gewicht der Schlempe.	Gewicht des absoluten Alkohols, berechnet aus dem Vergährungsgrade
	Pfd.	Pfd.	Pfd.			Pfd.	Pfd.	Pfd.
8	K. 30 M. 3 H. 0,2	7,2 1,6 0,1	67,9	1 : 6,8	10,5 1,3	63,7	86,8	2,6
9	K. 30 M. 3 H. 0,2	7,2 1,6 0,1	75,8	1 : 7,5	10,2 1,5	72,1	90,8	2,39
10	K. 30 M. 2 H. 0,2	7,5 1,2 0,1	72,1	1 : 7,2	10,25 1,5	67,8	85,3	2,55
11	K. 30 M. 2 H. 0,2	7,2 1,05 0,1	59,7	1 : 6,1	—	56,0	71,3	2,38
12	do.	do.	55,2	1 : 5,6	—	51,5	72,6	—
13	K. 50 M. 3,3 H. 0,2	12,5 1,73 0,1	83,6	1 : 4,8	—	76,8	97,0	4,0
14	do.	do.	84,7	1 : 4,9	—	77,9	99,4	3,95

1) *Quantität der Schlempe im Verhältniss zur Maische.*

Durch Verdichtung eines Theils der in die Maische einströmenden Wasserdämpfe erleidet die Maische bei der Destillation eine beträchtliche Zunahme an Gewicht und Volumen; die Quantität des aufgenommenen Wassers ist weit grösser als der Gewichtsverlust, welchen die bei der Gährung entweichende Kohlensäure (auch Verdampfung sehr geringer Mengen Wasser und Alkohol während der Gährungsfrist) veranlasst*). Der Unterschied zwischen dem Gewicht der frischen ungegohrenen Maische und dem Gewicht der von derselben erhaltenen Schlempe ergiebt die *absosute Gewichtszunahme;* der Unterschied zwischen dem Gewicht der vergohrenen Maische und dem der Schlempe, die *wirkliche Wasseraufnahme.* Aus den Versuchen sind folgende Procentzahlen berechnet**):

	a. Gewichtszunahme in Proc. d. frischen Maische.	b. Wasseraufnahme α. in Proc. d. ausgegohrenen	β. d. frischen Maische.
	p. C.	p. C.	p. C.
Vers. 4	18,1	25,6	24
5	15,7	23,5	22
7	19,6	28,6	26,2
9	19,8	26,0	24,7
10	18,3	25,8	24,3
11	19,0	27,3	25,6
13	16,2	26,3	24,1
14	17,2	27,1	24,2

Die Wasseraufnahme und die absolute Gewichtszunahme sind aber hauptsächlich abhängig:

*) Der Gewichtsverlust steht stets im Verhältniss zur Concentration der Maische; aus den gefundenen Gewichtsdifferenzen berechnen sich für die annähernd gleich concentrirten Maischen folgende Procente:

Vers. 9 u. 10	5, 7, 8 u. 11	13 u. 14
5,4 p. C.	6,3 p. C.	8,0 p. C.

**) Die Versuche 3, 6, 8 u. 12 müssen hierbei unberücksichtigt bleiben, da das Gewicht der Schlempe durch einige Pfund zum Nachspülen aus der Destillationsblase benutztes Wasser vermehrt worden ist. Uebrigens wurde der Rückstand immer unmittelbar nach Entleerung der Blase gewogen, ehe also durch Verdampfung Wasserverlust stattgefunden.

1. *Von der Concentration und dem Alkoholgehalt der Maische.* Vergleicht man die Gewichtszunahme nach Concentration der Maische, welche durch das Verhältniss der Trockensubstanz zu Wasser, oder auch durch die Saccharometerprobe bezeichnet wird, so ergiebt sich, dass *die Gewichtszunahme geringer wird, je mehr das Verhältniss der Trockensubstanz zum Wasser steigt.*

	Verhältn.	Saccharometerproc.	Gewichtszunahme.
Vers. 9 u. 10	1 : 7,3	10,2	19,1 p. C.
5, 7, 11	1 : 6	12,0	18,0 „
13, 14	1 : 4,85	—	16,7 „

Die *Wasseraufnahme steigt in geringem Grade mit der Concentration*; berechnet man jedoch die wirklich aufgenommene Menge Wasser auf das Gewicht der frischen Maische, so zeigt die Vergleichung der erhaltenen Zahlen, *dass die Wasseraufnahme eine ziemlich constante Grösse ist.*

	Verhältn.	Wirkliche Wasseraufnahme α. in Proc. der vergohrenen	β. der frischen Maische
Vers. 9, 10	4 : 7,3	25,9 p. C.	24,5 p. C.
5, 7, 11	1 : 6,0	26,3 „	24,6 „
13, 14	1 : 4,85	27,2 „	24,2 „

Mit der Concentration der Maische wächst deren Alkoholgehalt; die geringere spec. Wärme alkoholreicher Flüssigkeiten ist vorzugsweise Ursache, dass die concentrirten Maischen im Verhältniss zu den verdünnten nur in geringem Grade an Wasser zunehmen. Die *Wasseraufnahme steht daher im umgekehrten Verhältniss zum Alkoholgehalt der Maische*, eben so *die absolute Gewichtszunahme.*

	Alkoholgehalt d. vergohr. Maische.	Wasser-aufnahme.	Gewichts-zunahme.	Auf 1 p. C. Alkohol a) Wasser.	b) Gew.-Zunahme.
Vers. 13, 14	5,2 p. C.	27,2 p. C.	16,7 p. C.	5,2 p. C.	3,2 p. C.
5, 7, 11	4,4 „	26,3 „	18,0 „	6,0 „	4,1 „
9, 10	3,5 „	25,9 „	19,1 „	7,4 „	5,4 „

Die Alkoholgehalte stehen, 3,5 = 1, unter einander in dem Verhältniss 1 : 1,26 : 1,48.

Die Wasseraufnahme steht, 7,4 = 1, in dem Verhältniss 1 : 0,81 : 0,70.

Die Gewichtszunahme steht, 5,4 = 1, in dem Verhältniss 1 : 0,76 : 0,6.

Die Verminderung des Gewichts, welche die Maischen nach der Destillation mit Zunahme ihrer ursprünglichen Concentration zeigen, erklärt sich in genügender Weise daraus, dass der Verlust an Kohlensäure etc. absolut und procentisch grösser ist, wenn die Trockensubstanz im Verhältniss zum Wasser vermehrt wird, das ursprüngliche Gewicht hierdurch aber bei der Gährung eine grössere Verminderung erfährt.

Die Wasseraufnahme und Gewichtszunahme ist ferner abhängig:

2. *Von der Temperatur der Maische, welche dieselbe kurz vor der Destillation besitzt.* Ein Unterschied von wenigen Graden genügt, um die Grösse der Wasseraufnahme merklich zu modificiren; 100 Pfd. Maische mit 5 p. C. Alkoholgehalt nehmen, wenn sie durch Wasserdampf um 10° C. erwärmt werden, ungefähr 1,6 Pfd. Wasser auf. In den Brennereien besitzen die Maischen nach beendigter Gährung gewöhnlich 18—20° C.; die von mir dargestellten und destillirten Maischen zeigten in den meisten Fällen jedoch nur 6—8° C. Um daher die bereits berechneten Zahlen für den Brennereibetrieb anwendbar zu machen, ist es nöthig, sie im Mittel um 1,5 p. C. zu erniedrigen. Die verschiedene specifische Wärme alkoholarmer und alkoholreicher Maischen bedingt zwar auch hier einen Unter-

schied, der aber ohne wesentlichen Nachtheil unbeachtet bleiben darf. Nach dieser Correction erhält man für die verschiedenen Concentrationsverhältnisse folgende Zahlen:

	Wasseraufnahme.	Gewichtszunahme.	Alkoholgeh. d. Maische.	Auf 1 p. C. Alkohol α) Wasser.	β) Gew.-Zunahme.
1:7,3	24,5 p.C.	17,6 p.C.	3,5 p.C.	7,0 p.C.	5,0 p.C.
1:6,0	24,8 „	16,5 „	4,4 „	5,6 „	3,5 „
1:4,85	25,7 „	15,2 „	5,2 „	4,9 „	3,0 „
Ber. f. d. Verhältnisse					
1:4,0	25,9 p.C.	13,5 „	6,0 „	4,3 „	2,25 „
1:3,0	25,8 „	12,0—11,0 „	7,5 „	3,4 „	1,6 „

3) Auch der *Wärmeverlust, welcher während der Destillation der Maische stattfindet*, hat auf die Quantität des im Rückstande verbleibenden Wassers Einfluss; da dasselbe jedoch eine ziemlich constante Grösse ist und fast überall als gleich gross angenommen werden kann, so werden auch mit dessen Berücksichtigung die für Wasseraufnahme und Gewichtszunahme gegebenen Procentzahlen nicht wesentlich verändert.

Mit Anwendung der gefundenen Zahlen lässt sich für jedes beliebige Quantum Maischmaterial, wenn die Quantität der Maische und deren Concentration ermittelt ist, berechnen, welche Menge Schlempe davon gewonnen und welche Menge Wasser während der Destillation aufgenommen wird. Man kann jedoch nur in allen den Fällen ziemlich genaue Resultate erhalten, in welchen das im Lutterkasten zurückbleibende Lutterwasser nicht mit den nachfolgenden Portionen der zu destillirenden Maische vermengt wird.

2) *Gehalt des Destillationsrückstandes an Trockensubstanz und Wasser.*

a. Procentischer Gehalt an Trockensubstanz.

Die Trockensubstanzbestimmungen der verschiedenen in den Versuchen erhaltenen Rückstände lieferten folgende Ergebnisse*):

---

*) Die zur Analyse angewendeten Portionen Schlempe sind stets von der ganzen Masse des erhaltenen Rückstandes genommen, nachdem durch anhaltendes Umrühren alle darin nicht aufgelösten Bestandtheile möglichst gleichmässig vertheilt waren.

	a) Trockensubst.	b) Wasser.	Verhältn. v. a : b.
Vers. 2	5,60 p. C.	94,4 p. C.	1 : 16,8
3	7,59 „	92,41 „	1 : 12,2
4	5,56 „	94,44 „	1 : 17,0
5	5,32 „	94,68 „	1 : 17,8
6	5,43 „	94,57 „	1 : 17,4
7	5,51 „	94,49 „	1 : 17,1
8	4,62 „	95,38 „	1 : 20,6
9	4,48 „	95,52 „	1 : 21,3
10	4,79 „	95,21 „	1 : 20,0
11	5,07 „	94,93 „	1 : 18,7
12	5,25 „	94,75 „	1 : 18,0
13	6,02 „	93,98 „	1 : 15,6
14	5,97 „	94,03 „	1 : 15,7

Mit Beziehung auf die Concentration der Maische, wobei nur ein Theil der Versuche aus schon angeführten Gründen massgebend ist, findet man, *dass der Trockensubstanzgehalt des Rückstandes mit der Concentration der Maische zunimmt.*

	Concentrat.	Gehalt an Trockensubstanz. p. C.	Mittel.	Verhältn. v. Trockensubstanz zu Wasser.	Mittel.
Vers. 9 10	= 1:7,3	4,48 4,79	4,64	1 : 21,3 1 : 20,0	1 : 20,6
5 7 11	= 1:6,0	5,32 5,51 5,07	5,30	1 : 17,9 1 : 17,1 1 : 18,7	1 : 17,9
13 14	= 1:4,85	6,02 5,97	6,0	1 : 15,6 1 : 15,7	1 : 15,6

3) *Gesammtmenge der im Maischmaterial, in der Schlempe und der durch die Alkoholproduktion zersetzten Trockensubstanz.*

	Trockensubstanz des Rohstoffes. Pfd.	Trockensubst. d. Schlempe. α) absol. Menge. Pfd.	Trockensubst. d. Schlempe. β) in Proc. von 1. p. C.	Zersetzte Menge Trockensubstanz. α) absol. Menge. Pfd.	Zersetzte Menge Trockensubstanz. β) in Proc. von 1. p. C.
Vers. 3	12,2	5,81	47,6	6,39	52,4
4	11,35	4,83	42,6	6,52	57,4
5	11,35	4,87	42,9	6,48	51,1
6	9,3	4,13	44,4	5,17	55,6
7	8,9	4,24	47,6	4,66	52,4
8	8,9	4,01	45,1	4,89	54,9
9	8,9	4,07	45,7	4,83	54,3
10	8,8	4,09	46,5	4,70	53,5
11	8,35	3,61	43,2	4,64	56,8
12	8,35	3,81	45,6	4,44	54,4
13	14,33	5,84	40,8	8,49	59,2
14	14,33	5,93	41,4	8,40	58,6
Im Mittel von 12 Versuchen			44,1		55,9

Es sind demnach im Mittel 44 p. C. *der Trockensubstanz des Maischquantums in die Schlempe übergegangen*, 56 p. C. *in Alkohol und Kohlensäure* (Fuselöl) *zersetzt worden*. Die in der angegebenen Weise gefundenen Ausnutzungsprocente stimmen ziemlich genau mit denen überein, welche sich aus der producirten Quantität Alkohol berechnen lassen.

	Absol. Alkohol. Pfd.		Stärke. Pfd.	Ausnutzungsproc. p. C.
Vers. 6	2,6	=	5,1	54,9
7	2,6	=	5,1	57,2
8	2,6	=	5,1	57,3
9	2,39	=	4,6	52,3
10	2,55	=	5,0	55,5

Eine vollkommene Uebereinstimmung der nach beiden Berechnungsweisen erhaltenen Zahlen ist deshalb unmöglich, weil eine so gleichmässige Vertheilung aller in der Schlempe zurückgebliebenen Bestandtheile nicht erzielt werden kann, dass die analysirten Portionen genau die mittlere Zusammensetzung der ganzen Masse haben, daher die Trockensubstanzbestimmung entweder etwas zu viel oder zu wenig ergiebt.

Die Quantität der Substanz, welche von dem Maischmaterial in der Schlempe zurückbleibt, kann innerhalb gewisser Grenzen schwanken. Sie ist abhängig von der Menge alkoholbildender Bestandtheile im Rohmaterial, hauptsächlich also von dem Stärkemehlgehalt der Kartoffeln. Ferner von dem Verhältniss des Malzes zu den Kartoffeln, dann aber auch von der grössern oder geringern Zweckmässigkeit des zur Alkoholproduktion angewendeten Verfahrens. Das Malz ist, wie alle Getreidearten, reicher als die Kartoffel an solchen Substanzen, welche *eo ipso* der Schlempe anheimfallen; je mehr daher das Malz im Verhältniss zu den Kartoffeln gesteigert wird, desto reicher ist die Schlempe an Trockensubstanz (man vergl. Vers. 5 und 3 mit den übrigen) und umgekehrt. Von dem mehr oder minder guten Verfahren zur Erzeugung des Zuckers und Alkohols hängt es endlich ab, wie viel unzersetzte Stärke und deren gährungsfähige und nicht gährungsfähige Zersetzungsprodukte zurückbleiben. 100 Pfd. Trockensub-

stanz eines Gemenges, in welchem das Verhältniss des Malzes zu den Kartoffeln ist wie 1 : $16^2/_3$, enthalten 69 bis 70 p. C. alkoholbildende Bestandtheile (Stärkemehl, auch Dextrin und Zucker); die Unzulänglichkeit aller in den Brennereien angewendeten Methoden ist Ursache, dass davon nur 55—60 p. C. in der gewünschten Weise zersetzt werden.

Man kann die Mittel aus den Versuchen, 44 p. C. für die in der Schlempe verbleibenden Substanzen und 56 p. C. für die zersetzten, als Mittelwerthe betrachten, d. h. als solche, welche der Spiritusfabrikation im Grossen in sehr vielen Fällen entsprechen; unter sehr günstigen Umständen werden wohl auch 60 p, C. zersetzt, nicht selten jedoch möchte die Ausnutzung des Maischmaterials geringer sein. Bei einer Ausnutzung von 56 p. C. werden aus 100 Pfd. Kartoffeln und 6 Pfd. Malz (erstere mit 25 p. C., letzteres mit 90 p. C. Trockensubstanz) 8,68 Pfd. absol. Alkohols gewonnen; man betrachtet aber eine Ausbeute von 8,5 Pfd. als sehr zufriedenstellend.

Mit allen den bis jetzt nach den Resultaten der Versuche berechneten Zahlenwerthen lässt sich nicht nur die Quantität der Schlempe, sondern auch deren Gehalt an Trockensubstanz sehr genau berechnen; es versteht sich von selbst, dass, legt man die gefundene mittlere Ausnutzungsprocentzahl zu Grunde, mit der Wirklichkeit genau übereinstimmende Resultate nicht immer erlangt werden können, wenn z. B. die Ausnutzung grösser oder geringer ist, oder auch ein sehr abweichendes Verhältniss des Malzes zu den Kartoffeln angewendet wurde. Die Resultate sind aber immerhin genau genug, um einen sehr brauchbaren Ueberblick über den Werth der Schlempe sich zu verschaffen.

Ich führe als Beispiel die Berechnungen für die verschiedenen Concentrationsverhältnisse der Maischen von 100 Pfd. Kartoffeln (mit 25 p. C. Trockensubstanz) und 6 Pfd. Malz (mit 90 p. C. Trockensubstanz) an. Die gesammte Trockensubstanz beträgt 30,5 Pfd.; bei 56 p. C. Ausnutzung gehen 13,5 Pfd. Bestandtheile in die Schlempe.

Concentrations Verhältn.	Maische.	Schlempe.	Trockensubstanz der Schlempe.
	Pfd.	Pfd.	p. C.
1 : 7	244	285	4,74
1 : 6	213,5	248	5,4
1 : 5	183,0	221	6,1
1 : 4	152,5	173	7,8
1 : 3	122,0	136	9,92

4) *Zusammensetzung der Trockensubstanz der Schlempe und des frischen Rückstandes.*

Von welcher Art die Zusammensetzung der Trockensubstanz des Destillationsrückstandes sein muss, geht aus dem Wesen des Brennereibetriebes von selbst hervor. Es wird ein grosser Theil der stickstofffreien Bestandtheile durch die Alkoholproduktion ausgeschieden; es muss daher das Verhältniss des Stickstoffs zu allen übrigen Körpern, welche aus dem Material in den Rückstand übergehen, beträchtlich wachsen, und die Schlempe daher ein stickstoffreiches Futter darstellen. Von den Mineralsalzen bleibt ebenfalls der grösste Theil im Rückstande, in dem daher das Verhältniss derselben zu den organischen kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Substanzen weit grösser ist, als im angewendeten Material. Die Pflanzenfaser, kann man annehmen, geht zum grössten Theil unverändert in die Schlempe über.

Die Holzfaser wurde, in den nachfolgenden Analysen, in 50—60 Grm. frischer Schlempe bestimmt. Zur Stickstoffbestimmung ist durchgängig die Peligot'sche Methode angewendet worden.

1. Trockensubstanz der Schlempe.

	Asche.	Holzfaser.	Stickst.	Summe der stickstoffhalt.	Summe der stickstofffr. Sbst. nach Abzug d. Holzfaser.
	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.
Vers. 2	9,78	6,39	3,304	20,65	63,18
4	10,14	8,57	2,624	16,60	64,94
5	10,31	6,74	3,263	20,66	62,29
6	10,32	8,59	3,386	21,43	59,66
7	10,92	9,30	3,236	20,48	59,30
8	10,38	11,09	3,361	21,06	57,47
9	11,70	10,18	2,751	17,41	60,71
10	11,14	9,88	3,04	19,24	59,74
11	12,12	14,53	2,77	13,53	55,82
12	11,39	15,28	2,95	18,67	54,66
13	11,98	15,22	3,306	20,93	51,87
14	11,99	16,28	3,320	21,02	50,71
Mittel v. 12 Anal.	11,1	11,0	3,11	19,6	58,3

2. Zusammensetzung der frischen Schlempe.

Vers.	Wasser.					
	p. C.					
2	94,4	0,547	0,362	0,185	1,156	3,535
4	94,734	0,534	0,451	0,138	0,874	3,407
5	94,677	0,549	0,359	0,173	1,098	3,317
6	94,575	0,660	0,468	0,184	1,168	3,129
7	94,526	0,597	0,509	0,180	1,141	3,227
8	95,383	0.479	0,512	0,153	0,972	2,654
9	95,520	0,524	0,456	0,118	0,750	2,760
10	95,290	0,525	0,466	0,141	0,892	2,827
11	94,93	0,614	0,437	0,140	0,889	2,830
12	94,75	0,598	0,802	0,155	0,980	2,870
13	93,98	0,721	0,916	0,200	1,260	3,113
14	94,03	0,716	0,972	0,199	1,254	3,028

Bei dem nach den verschiedenen Concentrationsverhältnissen der Maische wechselnden Wassergehalt de- Schlempe lässt sich nur für die Rückstände eine mittlere Zusammensetzung berechnen, welche von ziemlich gleichen concentrirten Maischen herrühren.

	Vers. 9 u. 10	5, 7 u. 11	13 u. 14
	1 : 7,3	1 : 6	1 : 4,85
	p. C.	p. C.	p. C.
Wasser	95,40	94,71	94,00
Asche	0,52	0,59	0,72
Holzfaser	0,46	0,43	0,94
Stickstofffr. Subst.	2,78	3,23	3,08
Stickstoffhalt. „	0,82	1,04	1,26
	0,13	0,164	0,200

Die einzelnen Bestandtheile stehen zu einander in folgenden Verhältnissen:

Stickstoffhalt. zu stickstofffr.	1 : 3,4	1 : 3,0	1 : 2,4
Asche zu den organischen	1 : 7,8	1 : 8,0	1 : 7,3
Holzfaser zu den stickstoffhaltigen u. stickstofffr.	1 : 7,8	1 : 9,9	1 : 4,6

Nach der mittleren Zusammensetzung der Trockensubstanz sind diese Verhältnisse:

Nhaltige zu Nfreien	1 : 3
Asche zu den organischen	1 : 8
Holzfaser zu den Nhaltigen und Nfreien	1 : 7,7

Die Menge der stickstoffhaltigen Verbindungen ist in der gewöhnlichen Weise aus dem gefundenen Stickstoffgehalt und dem Factor 6,33 berechnet. Diese Methode liefert in dem vorliegenden Falle keine sehr genauen Zahlen, da ein sehr kleiner Theil des Stickstoffs als Ammoniak in der Schlempe zugegen ist; das Ammoniak ist nicht quantitativ bestimmt, nach der qualitativen Untersuchung jedoch ist dessen Menge nicht so bedeutend, dass die berechneten Zahlen unter Berücksichtigung desselben wesentlich verändert würden. Auch die Gegenwart der Hefe hindert nicht die Anwendung des Factors 6,33, wie weiterhin gezeigt ist.

5) *Zusammensetzung der angewendeten Materialien; Einfluss der verschiedenen Zusammensetzung derselben auf die chemische Zusammensetzung der Schlempe.*

a. Kartoffeln.

Zu den Versuchen 2—11 wurde eine weisse Speisekartoffel (Name unbekannt), in 12—14 die bekannte rothe *Zwiebelkartoffel* angewendet.

1. *Weisse Speisekartoffel.* (Durchschnittl. Grösse: 60 Grm.)		bei 110° getr.	2. *Rothe Zwiebel.*
Trockensubstanz	24,23 p. C.		25,4 p. C.
Wasser	75,77 „	—	74,6 „
Asche	1,35 „	5,55 p. C.	Nicht bestimmt
Holzfaser	0,38 „	1,57 „	
Stickstofffr. Subst.	20,10 „	82,97 „	
Stickstoffhalt. „	2,40 „	9,91 „	
Stickstoff	0,379 p. C.	1,566 p. C.	

Die angewendeten Kartoffeln waren gewöhnlich nicht durchgängig von mittler Grösse, sondern waren Gemenge von allen Grössen; mehrere Trockensubstanzbestimmungen einiger sehr verschiedenen Grössen ergaben (Varietät 1):

grösste (90—120 Grm.)	mittlere (60 Grm.)	kleinste (20—40 Grm.)
23,5 p. C.	24,23 p. C.	24,6 p. C.
23,4 „		

Es ist bei Sorte 1 der durchschnittliche Gehalt an Trockensubstanz: 24,0 p. C. angenommen. Bei der rothen Zwiebel jedoch 25,0 p. C.

Die Analysen zwei anderer Kartoffelsorten, welche jedoch nicht zur Anwendung kamen, gaben für deren Zusammensetzung:

3. Weisse Zwiebel.

Trockensubstanz	20,1 p. C.
Wasser	79,9 „

Gehalt verschiedener Grössen der Sorte an Stickstoff-Verbindungen:

grösste.	mittlere.	kleinste.
0,985 p. C.	1,19 p. C.	0,95 p. C.

4. Mecklenburger (weisse Kart.)

	p. C.	bei 110° getr.
Trockensubstanz	21,7	
Wasser	78,3	—
Asche	1,08	4,98
Holzfaser	0,31	1,43
Stickstofffr. Subst.	18,44	84,98
Stickstoffverbind.	1,87	8,61

b. Grünmalz.

Die Analysen beziehen sich auf 2 Proben von verschiedener Bereitung.

	Frisch.			Bei 110° getr.		
	1.	2.	Mittel.	1.	2.	Mittel.
	p. C.	p. G.	p. C.			
Trockensubstanz	52,42	52,66	52,44			
Wasser	47,58	47,34	47,46	—	—	—
Asche	2,38	1,96	2,17	4,54	3,74	4,14
Holzfaser	4,44	4,14	4,29	8,57	7,86	8,21
Stickstofffr. Subst.	38,40	40,40	39,80	73,15	76,70	74,93
Stickstoffverb.	7,20	6,16	6,68	13,74	11,70	12,72
Stickstoff:	1,14	0,97	1,06	2,17	1,85	2,01

Um den Unterschied der Zusammensetzung von Grün- und Darrmalz zu zeigen, führe ich eine von mir angestellte Analyse von *Darrmalz* an; dasselbe ist von einer andern Gerstensorte als das Grünmalz:

	Frisch.	Trocken b. 110°.
	p. C.	p. C.
Wasser	4,2	—
Asche	2,67	2,78
Holzfaser	8,70	9,08
Stickstofffr. Subst.	75,83	79,17
Stickstoffverb.	8,60	8,97

Das Malz verliert durch Entkeimung, darf man hiernach schliessen, namentlich Stickstoff und Asche. Analysen von Malzkeimen, welche später mitgetheilt sind, bestätigen diesen Schluss.

Mit Rücksicht allein auf den Trockensubstanzgehalt sind 180 Pfd. Grünmalz = 100 Pfd. Darrmalz.

3. Presshefe.

	Frisch.			Trocken b. 110°.		
	1.	2.	Mittel.	1.	2.	Mittel.
	p. C.	p. C.	p. C.			
Trockensubstanz	41,04	42,77	41,9			
Wasser	58,96	57,23	58,09			
Asche	1,58	2,10	1,84	3,84	4,94	4,39
Stickstofffr. Subst.	29,87	26,41	28,14	72,90	61,73	67,31
Stickstoffverb.	8,10	11,26	9,68	19,73	26,32	22,98
Zellensubstanz	1,49	3,00	2,25	3,63	7,01	5,32
Stickstoff:	1,28	1,78	1,53	3,13	4,18	3,65

Der proteïnartige Körper, welchen die Hülle der Hefenzelle einschliesst, enthält nach Schlossberger 13,88 p. C., nach Mulder 16,03 p. C. Stickstoff. Ich halte es daher für zulässig, wenn auch nicht für genau, den Factor 6,33 zur Berechnung der vorhandenen stickstoffhaltigen Verbindungen anzuwenden. Die Analysen zeigen, dass die käufliche Press-

hefe grosse Mengen anderer, namentlich stickstofffreier, Bestandtheile enthält.

Welche Veränderung in dem Mischungsverhältniss der Gruppen der einzelnen Bestandtheile eintritt, ersieht man am besten, wenn die Verhältnisse derselben im Rohmaterial und in der Trockensubstanz der Schlempe verglichen werden. Als Beispiel diene die Berechnung nach Vers. 5. Das Maischmaterial war 36 Pfd. Kartoffeln mit 24 p. C., 5 Pfd. Malz mit 52 p. C. und 0,4 Pfd. Hefe mit 41 p. C. Trockensubstanz; die Gesammtmenge der Trockensubstanz ist 11,35 Pfd. und besteht aus:

Asche	0,591	Pfd.
Holzfaser	0,358	„
Stickstofffr. Subst.	9,175	„
Stickstoffverb.	1,221	„
Stickstoff:	0,192	Pfd.

Die Verhältnisse der Bestandtheile sind:

	Im Material.	In der Schlempe davon.
Stickstoffhalt. zu stickstofffr.	1 : 7,5	1 : 3,0
Asche zu den organischen	1 : 18,2	1 : 8,7
Holzfaser zu stickstoffhalt. u. stickstofffreien	1 : 29,0	1 : 12,3

wornach die Bestandtheile gestiegen sind:

Die stickstoffhalt. im Verhältniss zu den stickstofffreien um	60 p. C.
Die Asche im Verh. zu den organischen um	52 „
Die Holzfaser im Verh. zu den stickstoffhalt. und stickstofffreien um	58 „

Eine sehr geringe Menge leicht löslicher Bestandtheile der Kartoffeln geht bei dem üblichen Dämpfen durch das im Anfang sich verdichtende Wasser, welches über die Kartoffeln hinwegläuft, verloren; dasselbe nimmt aus den äussersten Schichten lösliche Stoffe auf und führt sie, da es abgeleitet wird, mit fort. Es ist bemerkenswerth, dass unter diesen Bestandtheilen sich auch Stickstoffverbindungen befinden, welche das ablaufende Wasser nach den angestellten qualitativen Versuchen in bestimmbarer Menge zu enthalten scheint. Ich begnüge mich, da quantitative

Bestimmungen nicht ausgeführt worden sind, aus der Differenz des Stickstoffgehaltes der Schlempe und des Materials die wahrscheinliche Grösse des Stickstoffverlustes abzuleiten.

	Vers. 5.	6.	7.	8.	9.	10.	
Stickstoff des Materials	0,192	0,155	0,148	0,148	0,148	0,144	Pfd.
„ der Schlempe	0,160	0,140	0,138	0,138	0,112	0,124	„
Folglich minus	0,032	0,015	0,010	0,010	0,036	0,020	Pfd.
Verlust in p. C. des angewend. Stickstoffs	16,6	9,6	6,8	6,8	24,2	14,9	p. C.

Im Mittel der Versuche 13,1 p. C.

Die grosse Veränderlichkeit in der Zusammensetzung der Kartoffeln und auch des Malzes trägt sich natürlich auch auf den Destillationsrückstand über. Der Bestandtheil der Kartoffeln, welcher nach den verschiedenen Produktionsverhältnissen (Boden, Klima, Cultur ect.), nach der Varietät, der Grösse der Kartoffeln, den grössten Schwankungen unterliegt, ist der Stickstoff; die mitgetheilten Analysen mehrerer bei verschiedener Cultur erzeugten Kartoffelsorten sind schon Beweis genug, dass man stickstoffärmere und stickstoffreichere Destillationsrückstände erhalten kann und dass die Qualität derselben sehr wechselnd sein muss. In ähnlicher Weise verhält es sich mit den übrigen Bestandtheilen der Kartoffeln.

6) *Nahrungswerth der Destillationsrückstände.*

Nach dem Mischungsverhältnisse der einzelnen Gruppen der Bestandtheile der Schlempe muss man wohl schliessen, dass sie einen hohen Futterwerth hat und dass darin ein grosser Theil der günstigen Wirkung begründet ist, welchen sie bei Milch- und Fleischproduktion ausübt.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Rückstände nach dem Verhältniss der Stickstoffverbindungen zu den stickstofffreien Körpern mit andern Futtermitteln, so stellen sie sich den wirksamsten und werthvollsten derselben an die Seite. Aus der Untersuchung ergab sich dies Verhältniss im Mittel = 1 : 3; in

Pressrückständen von Oelfrüchten ist das Verhältniss	= 1 : 1 bis 1 : 2
Hülsenfrüchten	= 1 : 1,9 „ 1 : 2,5
Roggenkleie	= 1 : 3,0
Weizenkleie	= 1 : 3,3
Gerste	= 1 : 6
Hafer	= 1 : 5

u. s. w.

Ihr Gehalt an Nährstoffen beträgt oft mehr als $^5/_6$ der gesammten Trockensubstanz.

Sie enthält ferner eine Menge leichtverdaulicher Substanzen, als Abkömmlinge der Stärke, Zucker, Dextrin u. s. w.; ob jedoch der Umstand, dass manche Substanzen durch die Wärme ihren ursprünglichen physikalischen Zustand verändert haben, zur Vermehrung der Verdaulichkeit, zur vollständigen Ausnutzung bei der Verdauung, mithin zur Erhöhung des Nahrungswerthes wesentlich beiträgt, ist ohne besonders angestellte Fütterungsversuche mit Sicherheit nicht zu entscheiden. Auf eine Eigenthümlichkeit dieser Rückstände sei hier noch aufmerksam gemacht: dass sie die Mineralsalze in solchem Verhältniss zu den organischen Stoffen enthalten, welches sich kaum in einem andern Futtermittel wiederfindet; es wäre wohl möglich, dass dieses Verhältniss bei der Verfütterung grosser Quantitäten eine Rolle spielt, sei es zum Nachtheil oder Vortheil des Futterstoffes. Nicht immer ist die Anwendung der Schlempe als Futter, vielleicht in Folge von Verabreichung zu grosser Mengen und nicht hinreichender Abkühlung, ohne Nachtheil gewesen; es kann unter Umständen bei schlechter Destillation zurückgebliebener Alkohol, auch Reichthum an Fuselöl schädlich wirken.

Die zahlreichen Beobachtungen von Landwirthen haben ergeben, dass die Schlempe einen viel geringern Nahrungswerth hat, als das angewendete Material, aus welchem sie entstanden ist; man schätzt den Nahrungswerth mehr als um die Hälfte geringer, als den des Rohmaterials. Berechnungen nach den ausgeführten Analysen führen zu einem ähnlichen Resultat, indem sich darnach der Nahrungswerth (resp. Heuwerth) des Materials durch die Alko-

holproduktion, also durch Ausscheidung eines stickstofffreien Bestandtheils von 100 auf 45 vermindert. Doch es bedarf auch dieses Verhältniss der Prüfung durch zweckmässig geleitete Fütterungsversuche.

II.

Rückstände von der Spiritus-Fabrikation aus Getreide.

Welche Verschiedenheit die Destillationsrückstände von Getreide und Kartoffeln darbieten, ergiebt sich sehr deutlich bei Vergleichung der Trockensubstanz beiderlei Früchte.

Trockensubst.	1) v. Kartoffeln*).	2) Roggen.	3) Weizen.	4) Hafer.
Stickstoffverbind.	9,94	15,90	14,3	10,3
Stärkemehl	72,09	58,8	63,2	62,1
Gummi, Zucker etc.	} 14,38	10,4	10,4	5,7
Fett		1,1	2,6	7,5
Holzfaser		11,8	7,5	11,2
Asche	3,59	2,1	2,0	3,2

Die Menge der alkoholbildenden Bestandtheile, des Stärkemehls, ist in den Kartoffeln beträchtlich grösser, als in Getreide, welches dagegen im Allgemeinen reicher ist an solchen Substanzen, die in allen Fällen dem Destillationsrückstande anheimfallen: Stickstoffverbindungen, Faser, Gummi etc.; häufig sind die Unterschiede im Stärkemehlgehalt grösser, auch geringer, als die angeführten Analysen zeigen. Bei vollständiger Umwandlung des Stärkemehls in Alkohol würden die genannten Materialien in die Schlempe liefern:

Kartoffeln.	Roggen.	Weizen.	Hafer.
28 p. C.	41,2 p. C.	36,8 p. C.	37,9 p. C.

der Trockensubstanz. Die Ausnutzung ist beim Brennereibetriebe jedoch weit geringer. Otto (landwirthschaftl. Gewerbe, p. 314) giebt als gute Ausbeute von je 100 Pfd. folgende Zahlen:

Kart.	Roggen.	Weizen.	Malz.	Gerste.	
400	1000	1075	1200	975	Alkoholproc.

*) 1) Horsford und Krocker, 2) Fresenius, 3) Boussingault, 4) A. Müller.

für 100 Pfd. Trockensubstanz also:

Kart.	Roggen.	Weizen.	Malz.	Gerste.	
1600	1164	1250	1300	1134	Alkoholproc.

welchen entsprechen Pfd. Stärke:

60,9	44,4	48,9	49,6	43,5	Pfd.

Darnach verbleiben im Rückstande:

39,1 p. C.	55,6 p. C.	51,1 p. C.	50,4 p. C.	56,5 p. C.

Die geringere Ausnutzung des Getreides hat grösstentheils wohl darin ihren Grund, dass das Stärkekorn desselben bei seiner grösseren Consistenz weniger leicht und vollständig in Kleister und durch Diastase in Zucker übergeführt werden kann und diesem Umstande ist es vorzüglich zuzuschreiben, dass die Destillationsrückstände von Getreide verhältnissmässig reicher an Trockensubstanz sind, als die von Kartoffeln.

Was der Getreideschlempe insbesondere höhern Werth verleiht, ist ihr höherer Gehalt an Stickstoffverbindungen, woran dies Material, wie schon erwähnt, oft beträchtlich reicher ist, als die Kartoffeln. Sie unterscheidet sich ferner aus ähnlichem Grunde durch einen geringern Gehalt an Mineralsalzen; die Menge dieser Körper ist im Verhältniss zu den übrigen Bestandtheilen in den Kartoffeln nicht unbedeutend grösser, als in den Saamen.

Zur Spiritusfabrikation aus Getreide wendet man bekanntlich meist nur Gemenge von 2 oder mehr Getreidearten an, da man gefunden haben will, dass diese sich besser ausnutzen lassen, als eine Sorte für sich. Bei der Mannichfaltigkeit der Verhältnisse, in welchen die Sorten gemengt zur Anwendung kommen, bei der Verschiedenartigkeit der Gemenge nach der Natur der Produkte, ist die Getreideschlempe weit mehr veränderlich, als Kartoffelschlempe, abgesehen von dem Einflusse, welchen die Schwankungen in der Zusammensetzung jeder einzelnen Sorte ausüben. Ich führe zur Bestätigung der angedeuteten Verhältnisse die Resultate eines von mir angestellten Versuchs an:

	Angewend. Material.	Trockensbst. desselben.	Gewicht der frischen Maische.	Concentrat. der Maische.	Gewicht der ausgegohr. Maische.	Gewicht des Destillat.-Rückstandes.
	Pfd.	Pfd.	Pfd.		Pfd.	Pfd.
Roggenschrot	15,6	13,43	79,4	1 : 3,5	71,8	87,2
Grünmalz	3,9	4,11				
Hefe	0,125	0,06				
		17,60				

Die Gewichtszunahme ist 9,3 p. C., die Wasseraufnahme 21,4 p. C.

Der Rückstand enthielt:

	p. C.	Bei 110° getr. p. C.
Trockensubstanz	11,25	
Wasser	88,75	
Asche	0,55	4,93
Holzfaser	1,60	14,22
Stickstofffr. Subst.	7,02	62,35
Stickstoffverbind.	2,08	18,50
Stickstoff	0,328	2,922 (Kartoffelrückst.)

Verhältn. d. Stickstoffverb. zu d. stickstofffr.:	1: 3,4	1:3,0
Holzfaser zu „ und „	1: 5,7	1:7,7
Asche zu den organ. Bestandtheilen	1:19,3	1:8,0

Die Menge der im Rückstande enthaltenen Trockensubstanz betrug 9,81 Pfd.; von der Trockensubstanz des Materials waren daher ausgenutzt 7,79 Pfd. oder 44,2 p. C.; 56,8 p. C. blieben im Rückstande.

Der Grund der Wässrigkeit des Rückstandes ist eben so wie bei dem Kartoffelrückstande von der Concentration und von dem Alkoholgehalt der Maische abhängig; es lassen sich daher zur Berechnung der Quantität, des Trockensubstanzgehalts u. s. w. dieselben Factoren anwenden, welche für die Wasseraufnahme und Gewichtszunahme der Kartoffelmaische bei der Destillation berechnet worden sind. Doch ist zu beachten, dass bei den gleichen Concentrationsverhältnissen der Alkoholgehalt der Getreidemaischen geringer ist, als der Kartoffelmaischen, dass daher die Anwendung der gegebenen Factoren etwas geringere Genauigkeit darbietet. Man erhält zu grosse Zahlen. Doch ist der Fehler nicht sehr beträchtlich.

III. Rückstände, welche bei der Bierproduktion gewonnen werden

I. *Malzkeime.*

Die durch Keimung der Gerste hervorgelockten Wurzelfasern, welche nach der vorhergegangenen Austrocknung mechanisch von dem Korn getrennt werden, sind als Futter- und Düngmittel sehr geschätzt. Zwei Analysen, welche von Herrn Scheven ausgeführt sind, ergaben für dieselben folgende Zusammensetzung:

	a.	b.	Bei 110° getr. a.	Bei 110° getr. b.
	p.C.	p.C.	p.C.	p.C.
Wasser	7,18	20,53		
Asche	6,80	6,33	7,32	7,96
Holzfaser	17,03	18,73	18,34	23,56
Stickstofffr. Subst.	45,33	31,48	48,81	39,62
Stickstoffverb.	23,66	22,93	25,53	28,86
Stickstoff	3,74	3,62	4,03	4,56

Verhältniss der Stickstoffverb. zu den stickstofffreien	1: 1,91	1: 1,37
„ „ Asche zu den organ. Verbindungen	1:12,6	1:11,60
„ „ Holzfaser zu d. stickstoffhaltigen u. stickstofffreien	1: 4,05	1: 2,48

Die verschiedenen Verhältnisse lassen auch bei den Malzkeimen den hohen Werth erkennen, welchen sie als Futter- und Düngemittel besitzen. Auf ihren Reichthum an Stickstoffverbindungen namentlich, auf ihre, der Entstehung nach erklärliche, leichte Verdaulichkeit basirt sich ihre günstige Wirkung bei der Produktion an Fleisch und Milch. Bei der Düngung ist es ausser ihrem hohen Gehalt an Stickstoff, der Reichthum an phosphorsaurem Kali, von welchem ihr Werth abhängt. Die leichte Zersetzbarkeit derselben bedingt eine rasche, wenig andauernde Wirkung bei ihrer Anwendung als Düngemittel.

Der Gewinn an Malzkeimen von der Gerste ist nicht beträchtlich; man nimmt an, dass von 100 Pfd. Gerste ungefähr 3 Pfd. Keime gewonnen werden. Der Verlust des Kornes an Trockensubstanz würde hiernach, die Trocken-

substanz der Gerste = 86 p. C. angenommen, 3,3 p. C betragen.

II. *Treber.*

Die Treber bilden einen Auslaugungsrückstand; sie enthalten daher zum grössten Theil nur Substanzen, welche in Wasser nicht löslich sind.

Da die Darstellung verschieden concentrirter Biere eine ungleich grosse Ausnutzung des Malzes annehmen liess, habe ich die Treber von der Bereitung von Lagerbier und eines sehr verdünnten Bieres, sogenannten einfachen Bieres untersucht. In allen Fällen habe ich nur ganz frische Treber angewendet.

1) *Treber, als Rückstand von der Bereitung von Lagerbier.*

(Aus der Brauerei Lützschena.)

Das Malz, von welchem die Treber stammen, hatte die Zusammensetzung:

	p. C.	Trocken b. 110°. p. C.
Wasser	4,2	
Asche	2,67	2,78
Holzfaser	8,70	9,08
Proteïnverbind.	8,60	8,97
Stickstofffr. Verb.	75,83	79,17
Stickstoff	1,358	1,417

Die gewonnenen Treber, von vier verschiedenen Darstellungen des Biers, hatten folgende Zusammensetzung

	1. p. C.	2.*) p. C.	3. p. C.	4. p. C.	Mittel. p. C.
Trockensubstanz	28,72	22,15	27,52	24,45	25,71
Wasser	71,27	77,85	72,48	75,55	74,29
Asche	1,29	1,20	1,40	1,25	1,28
Holzfaser	7,77	5,67	9,51	7,15	7,52
Proteïnverb.	4,86	5,02	5,31	4,61	4,95
Stickstofffr. Subst.	14,81	10,26	10,30	11,44	11,96
Stickstoff	0,766	0,796	0,838	0,729	0,782

*) Diese Treber wurden mit der Bemerkung mir zugesandt, dass nach der ersten Bereitung der Bierwürze vom verbliebenen Rückstande noch eine sehr verdünnte Würze, oder sogenanntes Nachbier bereitet worden sei.

Bei 110° getrocknet:

	1. p.C.	2. p.C.	3. p.C.	4. p.C.	Mittel. p.C.
Asche	4,49	5,42	5,09	5,11	5,03
Holzfaser	27,05	25,60	34,55	29,24	29,11
Proteïnsubst.	16,90	22,65	19,29	18,85	19,42
Stickstofffr. Verb.	51,56	46,33	43,29	46,80	46,44
Stickstoff	2,67	3,594	3,047	2,982	3,073

Löslichkeitsverhältniss in Wasser von 30—40° C.

Löslich	25,2 p. C.	15,9 p. C.	9,7 p. C.	17,9 p. C.
Unlöslich	74,8 „	84,1 „	91,3 „	82,1 „

2) Treber, als Rückstand von der Bereitung einfachen Bieres.

(Aus der Brauerei Möckern.)

Von 3 verschiedenen Darstellungen.

	1. p. C.	2. p. C.	3. p. C.	Mittel. p. C.
Trockensubstanz	24,38	23,58	22,21	23,72
Wasser	75,62	76,42	77,79	76,28
Asche	1,36	1,26	1,23	1,28
Holzfaser	7,32	5,80	6,73	6,62
Proteïnverb.	5,26	5,53	4,52	5,10
Stickstofffr. Subst.	10,44	10,99	10,73	10,72
Stickstoff	0,842	0,885	0,723	0,817

Bei 110° getrocknet:

Asche	5,52	5,34	5,3	5,39
Holzfaser	29,72	24,6	29,0	27,77
Proteïnverb.	21,35	23,46	19,5	21,44
Stickstofffr. Subst.	43,41	46,6	46,2	45,40
Stickstoff	3,466	3,88	3,115	3,487

Die Mittelwerthe aus den einzelnen Analysen gaben für die Verhältnisse der Substanzgruppen unter einander:

	Treber v. I	von II.	*Malz* zu I.
Stickstoffverb. zu d. stickstofffr.	1: 2,41	1: 2,1	1: 8,82
Asche zu organischen Subst.	1:18,87	1:17,55	1:34,88
Holzfaser zu den stickstoffhalt. und stickstofffreien	1: 2,25	1: 2,39	1: 9,59

1) In sämmtlichen der mitgetheilten Analysen spricht sich die besondere Beschaffenheit der Treber darin aus, dass sie sehr reich sind an in Wasser unlöslichen Proteïnverbindungen. Die unlöslichen stickstofffreien Körper gehören grösstentheils der Reihe der Pectinverbindungen

an, und denen, welche den Uebergang zur Pflanzenfaser bilden. Die löslichen Bestandtheile der Treber I. 1. und 2. enthielten:

1.	2.
11,7 p. C.	13,6 p. C.

solcher, welche Kupferoxyd reduciren (die reducirte Menge Kupferoxydul auf Traubenzucker berechnet). Die Holzfaser des Malzes geht bei der Kürze des Maischprocesses wahrscheinlich ohne Verminderung (durch Zersetzung) in die Treber über; diese enthalten daher eine verhältnissmässig grosse Menge eines unverdaulichen, oder auch nur zum kleinen Theil verdaulichen Stoffes.

2) Die Quantität der Trockensubstanz des Malzes, welche als Treber zurückbleibt, beträgt nach den Angaben von Balling 32—38 p. C., 68—62 p. C. gehen in die Bierwürze über, durchschnittlich $66^2/_3$ p. C.; es werden daher, da die Treber im Mittel 25 p. C. Trockensubstanz enthalten, von 100 Pfd. Malz durchschnittlich $133^1/_3$ Pfd. Treber gewonnen. Nimmt man an, dass in den vorliegenden Fällen unter 1. $33^1/_3$ p. C., also $^1/_3$ der Trockensubstanz des Malzes zurückgeblieben sind, so enthielten die Treber folgende Mengen der einzelnen Bestandtheile des Malzes:

	100 Pfd. Malz (bei 110° getrocknet).	Treber $33^1/_3$ Pfd. (bei 100° getr.)
Asche	2,78 Pfd.	1,67
Holzfaser	9,08 „	9,71
Proteïn	8,97 „	6,47
Stickstofffr. Subst,	79,17 „	15,48*)

Die *Würze* dagegen:

Asche	1,11 Pfd.	= 40 p. C.	der Asche des Malzes.
Proteïn	2,50 „	= 27 „	der Stickstoffverb. d. Malzes.
Stickstofffr. Subst.	63,69 „	= 80 „	der stickstofffr. Substanzen des Malzes.

3) Die Darstellung mehr oder weniger verdünnter Bierwürzen bedingt einen Unterschied in der Zusammen-

*) Stärkemehl war nur in den Trebern unter 2. durch Jod nachzuweisen; die Treber als Rückstände von Lagerbierbereitung unter 1. gaben bei vielfach wiederholter Prüfung nicht die geringste Bläuung nach Zusatz von Jodlösung; selbst nach Auswaschung mit *kaltem Wasser* wurden sie nur gebräunt.

setzung der Treber; die Rückstände von der Bereitung einfachen Bieres zeigten durchschnittlich einen höhern Wassergehalt, als die übrigen; es wäre auch möglich, dass durch die stärkere Auslaugung der letztern die Differenzen veranlasst sind, welche sich bei Vergleichung der Analysen beiderlei Arten der Treber ergeben, wonach die Treber, welche bei der Darstellung sehr verdünnter Würzen erzeugt werden, etwas reicher sind an Proteïnverbindungen und Asche.

4) Dass die Treber ein sehr vortreffliches Futter abgeben, kann man nach der Zusammensetzung derselben nicht bezweifeln. Man schreibt ihnen einen besonders günstigen Einfluss auf Milchproduktion zu. Nach den Beobachtungen der Landwirthe wird der Nahrungswerth des Malzes durch die Auslaugung bei der Darstellung der Würze von 100 auf 40 reducirt. Es ist auch bei diesem Futtermittel die Möglichkeit vorhanden, dass es durch seine physikalische Beschaffenheit, welche es bei der Bereitung der Würze erlangt hat, an Nahrungsfähigkeit zunimmt; die Berechnung nach der chemischen Zusammensetzung des Malzes und der Treber ergiebt wenigstens, dass das Werthverhältniss ungefähr nur wie 100 : 34 ist.

XXXVI.
Analysen der Asche von Gerstenmalz, Trebern und Malzkeimen.

Von

H. Scheven.

Durch die „Untersuchung über die Brauereiabgänge von Dr. Ritthausen“ veranlasst, habe ich die Aschenanalysen der untersuchten Materialien ausgeführt, deren Resultat hier folgt:

Gefunden wurde in 100 Th. Asche von:

	Malz.	Trebern.	Malzkeimen.
$\dddot{Si}$	29,96	38,27	28,62
$\overset{.....}{P}$	32,91	34,64	20,41
$\dddot{\bar{F}}e$	0,714	—	0,689
$\dot{C}a$	3,44	11,02	1,43
$\dot{M}g$	7,55	8,46	1,38
$\dot{K}a$	15,57	4,35	26,01
KaCl	Spuren	—	12,45
$\dddot{S}$	Spuren	—	6,12
$\dot{N}a$	—	1,08	—
Kohle	9,68	2,53	2,66

Berechnet auf kohlefreie Asche in 100 Theilen:

	Malz.	Trebern.	Malzkeimen.
$\dddot{Si}$	33,23	39,12	29,47
$\overset{.....}{P}$	36,51	35,41	21,02
$\dddot{\bar{F}}e$	0,792	—	0,709
$\dot{C}a$	3,82	11,27	1,47
$\dot{M}g$	8,38	8,66	1,42
$\dot{K}a$	17,27	4,44	26,79
KaCl	Spur	—	12,82
$\dddot{S}$	Spur	—	6,30
$\dot{N}a$	—	1,10	—

Malz und Treber. Um aus der procentischen Zusammensetzung der Aschen die Mengen der einzelnen Bestandtheile berechnen zu können, welche eine gegebene Quantität Malz bei der Extraction einmal an die Bierwürze liefert, andrerseits in den Trebern hinterlässt, muss das Verhältniss von Trebern zum Malz bekannt sein, welches nach Balling als sehr annähernd richtig wie 1 : 3 anzunehmen ist. Der mittlere Aschengehalt der Treber = 5,03 p. C. ergiebt folgende Zusammenstellung:

Bei 100° C. getrocknet:

1000 Theile Malz enthalten:		liefern Treber 333	liefern an d. Bierwürze.	Ueberschuss in d. Trebern.
Asche	28,0	16,74	12,040	1,001
$\ddot{Si}$	9,304	6,548	2,756	
$\ddot{P}$	10,222	5,927	4,295	
$\dot{Ca}$	1,069	1,886	—	0,817
$\dot{Mg}$	2,346	1,449	0,897	
$\dot{Ka}$	4,835	0,743	4,092	
$\dot{Na}$	—	0,184	—	0,184

Die ganze Menge der gelösten Asche verhält sich zu der des Malzes wie 1 : 2,32 = 43 p. C. Bei den einzelnen Bestandtheilen ist dies Verhältniss verschieden je nach ihrer Löslichkeit: bei der $\ddot{Si}$ 1 : 3,37 = 30 p. C., $\ddot{P}$ 1 : 2,38 = 42 p. C., $\dot{Mg}$ 1 : 2,61 = 38 p. C. und $\dot{Ka}$ 1 : 1,18 = 85 p. C. Von der Kalkerde ist nicht nur nichts gelöst, sondern es findet sich in der oben berechneten Menge der Treber sogar noch ein Ueberschuss von 0,817 Grm.; dieselbe kann nur aus dem zur Extraction verwendeten Wasser herrühren, dessen lösliche Kalksalze sich theilweise mit dem phosphorsauren Kali des Malzes zersetzt haben können. Gleicher Ursprung ist dem in den Trebern gefundenen Natron zuzuschreiben, da solches im Malze nicht vorhanden. Wollte man indess die Löslichkeit der mineralischen Bestandtheile danach beurtheilen, wie man sie in der Asche findet, würde man zu einem unrichtigen Resultat gelangen, da in der Asche wässriger Pflanzenauszüge sich unter Umständen beträchtliche Mengen von phosphorsaurem $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$ und $\dddot{Fe}$ finden, deren Löslichkeit jedenfalls durch die organische Verbindung, in der sie vorkommen, bedingt ist.

Malzkeime. Die Analyse zweier Sorten Malzkeime aus verschiedenen Brauereien bezogen, ergab folgende Zusammensetzung:

	a.	b.	Bei 100° C. a.	b.
Wasser	7,18	20,53	—	—
Asche	6,80— 6,90	6,33	7,32	7,96
Holzfaser	17,03—16,99	18,73	18,34	23,56
Proteïnsubstanz	23,66	22,93	25,53	28,86
N-freie Substanz	45,33	31,48	48,81	39,62

Die N-Bestimmung nach der Peligot'schen Methode ergab:

a) 0,608 Grm. tr. Subst. gaben 0,029749 NH_3 = 4,03 p. C. N.
b) 0,628 „ „ „ „ 0,0399 „ = 4,56 „ N.

Von a. wurde die zur Analyse verwendete Asche bereitet.

Ueber die Verwendung der Malzkeime als Futter- und Düngmittel ist bereits am a. O. das Nähere mitgetheilt; für ihren Werth als letzteres spricht auch die Analyse der Asche aufs Deutlichste durch den beträchtlichen Gehalt an werthvollem Kali und Phosphorsäure. Auffallend unter den Aschenbestandtheilen sind die grossen Mengen Cl und S, welche beide in der Asche des Malzes nur spurenweise nachzuweisen waren. Man könnte dies so erklären wollen, dass diese Bestandtheile vorzüglich dem Embryo des Samenkornes angehören oder bei der Keimung dort concentrirt würden; doch scheint es wahrscheinlich, dass wenigstens ein Theil dem Wasser entnommen, womit die Gerste zum Keimen eingeweicht wurde.

XXXVII.
Dünger-Analysen.

Von

H. Scheven.

Die beiden künstlichen Düngemittel, deren Analyse ich hier mitzutheilen habe, wurden der Versuchsstation zu Möckern übersandt, um ihre Wirksamkeit zugleich durch praktische Düngungsversuche zu prüfen.

Viener Blutdünger. Eine bräunlich gefärbte, pulverige
e, die an der Luft stark NH_3 entwickelt. Mit kaltem
er giebt sie eine tief braunroth gefärbte Flüssigkeit,
eim Erhitzen wie Eiweisslösung gerinnt; es ist aus
Faserstoff des zur Fabrikation verwendeten Blutes
Fäulniss Albumin gebildet. Der Preis desselben ist
lr. per Centner. Zusammensetzung:

		Wasser	6,970	
Wasser löslich: 16,05		Organische Substanz	13,890	mit 2,200 N
		Ammoniumoxyd	0,583	„ 0,314 N
	Asche: 1,577	$\dddot{Si}$	0,061	
		$\dddot{S}$	0,382	
		$\ddot{\overline{P}}$	0,014	
		$\dddot{\overline{Fe}}$	0,096	
		$\dot{Ca}$	0,423	
		$\dot{Mg}$	0,041	
		$\dot{Ka}$	0,094	
		$\dot{Na}$	0,086	
		Na$\overline{Cl}$	0,219	
		$\ddot{C}$	0,161	
Unlösliche organische Substanz			11,580	mit 1,484 N
In Salzsäure löslich: 11,720		$\dddot{Si}$	0,386	
		$\dddot{S}$	0,461	
		$\dddot{\overline{Fe}}$	3,076	
		$\dddot{\overline{Al}}$	2,548	
		$\ddot{\overline{P}}$	1,475	
		$\dot{Ca}$	2,342	
		$\dot{Mg}$	Spur	
		$\dot{Ka}$	0,185	
		$\dot{Na}$	0,128	
		$\ddot{C}a$	1,119	
		Unlöslicher Rückstand	53,680	
			100,000	mit 3,998 N

ächsischer oder Abendroth'scher Guano. Eine schwarze
hlte Masse, die an der Luft ebenfalls Ammoniak-
'e ausstöst. Giebt mit Wasser eine farblose oder
durch organische Substanz gefärbte Lösung. Der
ist $1\frac{1}{2}$ Thlr. Zusammensetzung:

	Wasser	18,420	
In Wasser löslich: 7,026	$\dddot{S}O_3$	3,250	
	Gl	0,895	
	$\dot{C}a$	0,271	
	$\dot{M}g$	0,143	
	Ka	0,459	
	Na	0,320	
	NH_4O	1,671	mit 0,984 N
	Organ. Substanz	10,574	„ 0,367 „
In Salzsäure löslich: 7,869	SO_3	0,106	
	$\dot{C}a$	1,751	
	$\dot{M}g$	0,631	
	$\dddot{F}e$	2,337	
	$\dddot{A}l$	0,543	
	$\ddot{P}$	2,430	
	$\ddot{C}$ u. Verlust	0,101	
	Sand etc.	56,081	
		100,000	mit 1,351 N

XXXVIII.

Analysen von Mais, Weizen, Bohnen, Gerste, Reis und Hirse.

Nachstehende Tabellen enthalten das Resultat der Analysen von Archib. Polson (Chem. Gaz. **1855**. No. **303**. pag. **211**), ohne dass der Verf. angegeben, wie er die Analyse ausgeführt.

Im ungetrockneten Zustande:

	Wasser.	Asche.	Kleber.	Stärke.	Hülsen u. vegetabil. Faser.	Fett.	Gummi und Zucker.
I. Mais, a) flacher weisser amerik.	11,8	1,8	8,9	54,8	15,9	4,4	2,9
b) „ gelber „	11,5	1,6	8,7	53,5	16,5	4,7	2,3
c) runder „ „	13,2	1,6	8,9	54,8	14,9	4,4	2,9
d) „ „ aus Galacz	11,8	1,8	9,1	50,1	20,4	4,5	2,9

	Wasser.	Asche.	Kleber.	Stärke.	Hülseu.vegetabil. Faser.	Fett.	Gummi und Zucker.
izen, a) alter amerikan.	10,8	1,6	10,9	62,3	8,3	1,2	3,8
b) neu schottischer, 6 Monate alt	14,8	1,5	7,0	56,9	12,4	1,2	5,3
nen, a) alte irische	12,8	1,8	24,7	36,4	17,6	2,4	4,6
b) egyptische	10,8	1,8	26,6	31,5	18,8	2,8	6,5
'ste, neu schottische, 6 Monate alt	12,0	2,8	13,2	52,7	11,5	2,6	4,2
;, Patna, gereinigt	9,8	0,9	7,2	78,8	0,2	0,1	1,6
ie, egyptische	8,0	1,8	10,1	49,0	25,4	3,1	1,5

ɜi 100° getrocknet:

	Wasser.	Asche.	Kleber.	Stärke.	Hülseu.vegetabil. Faser.	Fett.	Gummi und Zucker.
I. a)	—	2,0	10,1	62,2	18,0	4,9	3,3
b)	—	1,8	9,9	60,4	18,6	5,3	2,8
c)	—	1,8	10,2	63,5	16,6	5,1	3,5
d)	—	2,0	10,3	56,8	23,1	5,1	3,3
II. a)	—	1,9	12,2	69,9	9,3	1,3	4,3
b)	—	1,7	8,3	66,9	14,6	1,4	6,2
III. a)	—	2,0	28,4	41,9	20,0	2,7	5,3
b)	—	2,0	30,0	35,4	21,0	3,1	7,3
IV.	—	3,1	15,1	60,1	13,0	3,0	4,7
V.	—	1,0	8,0	87,2	0,2	0,1	2,1
VI.	—	2,0	10,9	53,5	27,6	3,3	1,6

XXXIX.

Ueber die Bildung des Indigos.

Von

Ed. Schunck.

(Phil. Mag. X. No. 64, p. 73.)

(Im Auszuge.)

.e Entstehung des blauen Farbstoffs, Indigo, in den ɜn Pflanzengattungen, aus denen man ihn zu ge ı pflegt, ist bekanntlich noch Gegenstand widerɑder Ansichten, wiewohl sich die meisten Chemiker evreul's Ansicht bekannt haben.

Man pflegt, wie bekannt, den Indigo aus der Gattung *Indigofera* zu bereiten, indem man die Pflanze, namentlich deren Blätter, mit Wasser übergiesst, darin gähren lässt und schliesslich nach Zusatz von Kalkwasser die Flüssigkeit in allseitige Berührung mit Luft bringt. Es frägt sich: ist dieser langweilige und oft schwierig zu leitende Gährungsprocess nothwendig für die Bildung des Indigoblaus oder ist er nur eine Nebenerscheinung? Wenn ersteres der Fall ist, so entsteht die Frage, in welchem Stadium des Processes ist die Bildung des Farbstoffes vollendet? muss die Gährung bis zur fauligen fortschreiten oder nicht?

Robiquet und nach ihm Fourcroy behaupteten, dass ohne Gährung kein Indigoblau existire, Roxburgh im Gegentheil bewies, dass heisses Wasser, welches auf die Indigopflanze gegossen war, beim Schütteln mit Luft den blauen Farbstoff absetzte. Chevreul nahm an, dass in der Pflanze reducirter farbloser Indigo gelöst sei, der nachher durch den Sauerstoff der Luft in blauen unlöslichen Indigo übergehe. Nach Michelotti ist Indigo in der Pflanze an Aepfelsäure gebunden und wird von dieser durch die Operationen bei der Darstellung befreit. Nach Giobert ist in der Pflanze nicht fertig gebildeter Indigo, sondern eine Substanz, Indigogen, die mehr Kohlenstoff als Indigoblau enthält und diesen Kohlenstoff durch Sauerstoff leicht verliert, indem sich Kohlensäure entwickelt. Während Baudrimont und Pelletier zufolge ihrer Versuche mit *Polygon. tinctorium* Chevreul beistimmten, kamen Robiquet, Colin, Turpin und Joly zu der Entscheidung, dass im *Polyg. tinctor.* Jndigblau fertig gebildet da sei, aber mit irgend einer organischen Substanz zu einem in Wasser, Aether und Alkohol löslichen Körper verbunden. Nach Osm. Hervy ist im *Polyg. tinctorium* sowohl blauer als weisser Indigo vorhanden, mit einem Harz verbunden, blauer um so mehr, je älter die Pflanze ist; durch gewisse organische Substanzen kann das Indigblau reducirt und farblos werden, ohne dass die ursprüngliche Verbindung zerstört wird, wenn die Lösung mittelst Wasser geschieht.

Darnach giebt es dreierlei Ansichten über den frag-

lichen Gegenstand, nämlich: 1) Indigblau existirt fertig gebildet, 2) es existirt nicht fertig, sondern es bildet sich durch einen Gährungsprocess, 3) es ist als reducirter Indigo in der Pflanze vorhanden. Jeder dieser Ansichten lassen sich ernstliche Einwürfe machen:

Es ist schwer zu begreifen, wie fertig gebildetes Indigblau in Wasser gelöst sein solle, da wir keine Verbindung desselben mit irgend einer organischen Substanz darstellen können, die löslich wäre. Schreiben wir der Pflanze dies zu und behaupten, dass diese Verbindung, einmal zersetzt, nicht wieder erzeugt werden kann, so ist das so gut, als wenn Indigblau als solches nicht in der Pflanze existirte. Eben so schwer begreiflich ist die Annahme des reducirten Indigs in der Pflanze, da letzterer für seine Lösung ein Alkali fordert und der Saft der meisten, vielleicht aller Indigpflanzen sauer reagirt; dazu kommt noch, dass man sich die Existenz des reducirten Indigs mit seiner starken Verwandtschaft zu Sauerstoff in Pflanzen vorstellen muss, die doch stets Sauerstoff frei entwickeln. Die Entstehung des Indigblaus durch Gährung bleibt demnach die wahrscheinlichste und nichtsdestoweniger scheint der Versuch, durch Auskochen mit Wasser und Fällung mit Kalkwasser den Farbstoff darzustellen, jener Ansicht zu widersprechen. Jedenfalls bleibt aber das den verschiedenen Vorstellungen gemein, dass sie die Einwirkung des Sauerstoffs zur Bildung des Blaus als nothwendig erachten, wovon blos Gehlen eine Ausnahme macht, der das Schütteln mit Luft als eine mechanische Manipulation zur Vereinigung der gesonderten Indigblautheilchen betrachtet.

Zu der Anstellung neuer Versuche wurde der Verf. hauptsächlich durch folgende Betrachtungen veranlasst: Die hauptsächlichsten uns jetzt bekannten vegetabilischen Farbstoffe sind nicht directe Produkte der Lebensthätigkeit der Pflanze, sondern der Zersetzung von meistens farblosen Substanzen, die ebensowohl ausserhalb als innerhalb der Pflanze Platz greift. Diese Zersetzung ist zweierlei Art: entweder Aufnahme von Sauerstoff und Ausscheidung von Wasserstoff — eine Art Verwesungsprocess —

und dazu ist nöthig Anwesenheit von Sauerstoff und einer Base, oder Zerspaltung der ursprünglichen Verbindung in einfachere Körper, unter denen ein oder mehre Farbstoffe — eine Art Gährung — und dazu gehören starke Säuren oder Fermente. Der erste Process erzeugt Farbstoffe sehr vergänglicher Art, z. B. Blauholz oder Orseille, und sie sind nur einzelne Glieder einer langen Kette von auf einander folgenden Substanzen und meistens nicht die Endprodukte der Zersetzung. Der zweite Process liefert beständige Produkte, wie das Alizarin, die sich durch Fortsetzung des Processes, durch den sie gebildet, nicht weiter verändern.

Wenn nun Indigblau aus einer farblosen Substanz mit Hülfe einer Gährung sich erzeugt, so sollte man die Anwesenheit einer Base und des Sauerstoffs nicht erforderlich halten, ein Schluss, der allen bisherigen Annahmen widerstreitet und deshalb durch Versuche erhärtet werden musste.

Die Versuche sind nun mit *Isatis tinctoria* angestellt und zwar auf folgende Art: 10 Pfund guter französischer Waidsaamen wurden im Frühjahr in gut gedüngtes Land gesäet und die kräftig wachsenden Pflanzen brachten zum Theil Saamen, der während des Herbstes reifte. An den Blättern und dem Stamm der Pflanzen war zu keiner Zeit während ihres ganzen Wachsthums eine Spur eines blauen Farbstoffs zu bemerken, nur einige der reifen Saamen hatten einen dünnen dunkel purpurfarbigen Ueberzug. Die Blätter des grössten Theils der Pflanzen hatten nicht das bläuliche fleischige Ansehen, welches sonst der cultivirte Waid haben soll, sondern ein hell grasgrünes, wie der wilde Waid.

Sobald etwas Blätter gesammelt werden konnten, wurden sie fein geschnitten und mit kochendem Wasser ausgezogen. Das hellbraune klare Filtrat schmeckte bitter und reagirte sauer; es setzte kein Indigblau ab, so lange es auch mit der Luft in Berührung war. Nichtsdestoweniger konnte von diesem Farbstoff erhalten werden, wenn die Lösung mit Schwefel- oder Salzsäure gekocht wurde. Die dabei sich absetzenden schwarzen Flocken lösten sich,

nachdem sie ausgewaschen, in heissem Alkohol mit blauer Farbe, in alkalischer Zinnoxydullösung mit gelber und auf letzterer erschien an der Luft ein dünnes blaues Häutchen.

Als eine kleine Menge fein geschnittener Waidblätter mit Wasser zu einem grünen Brei angerieben war und die durch ein Colatorium geseihte dunkelgrüne Flüssigkeit gekocht wurde, schlug das coagulirte Eiweiss den grünen Farbstoff mit nieder und das gelbe Filtrat davon fällte $\dot{Pb}\bar{A}$ gelb, während die vom Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit farblos war. Wurde der Bleiniederschlag mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das saure Filtrat davon gekocht, so schieden sich schwarze Flocken aus, dieselben enthielten aber kein Indigblau. Wurde dagegen zu der von dem Bleiniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit überschüssige Salz- oder Schwefelsäure gesetzt, so färbte sie sich grün und setzte schon Indigblau ab, ehe sie vom $\dot{Pb}\dddot{S}$ oder PbCl geschieden wurde und noch reichlicher beim nachmaligen Kochen.

Wenn ein mit kaltem oder heissem Wasser bereitetes Waidblätterextract mit $\dot{Pb}\bar{A}$ gefällt und das Filtrat davon mit Ammoniak vermischt wurde, so entstand ein blassgelber Niederschlag, der mit Schwefelsäure zersetzt eine saure Flüssigkeit lieferte, welche beim Kochen Indigblau gab; während das Filtrat vom gelben Niederschlag, mit Säuren gekocht, zwar Flocken ausschied, aber kein Indigblau. Mit kalter concentrirter Sodalösung lieferte der Bleiniederschlag eine gelbe Lösung, aus der Schwefelsäure kein Indigblau fällte, während der mit Säuren behandelte Niederschlag wie vorher Indigblau gab. Wurde der Bleiniederschlag unter Wasser mit Kohlensäuregas behandelt, bis er weiss geworden und fast ganz aus $\dot{Pb}\ddot{C}$ bestand, dann färbte sich das Wasser gelb und setzte, mit Säuren gekocht, eine Quantität reinsten krystallisirbaren Indigblaus ab. Wurde dagegen eine Indigblau liefernde Lösung erst mit überschüssiger Natronlauge versetzt und einige Zeit sich selbst überlassen, dann mit überschüssiger Säure gekocht, so färbte sie sich blos braun und setzte kein Indigblau ab.

Fein geschnittene Waidblätter wurden mit Alkohol zerrieben, das klare grüne Filtrat verdampft und der rückständige grüne Syrup mit Wasser versetzt; es schieden sich Chlorophyll und Fett aus und die gelbe wässrige Lösung setzte beim Kochen mit Säuren purpurfarbige Flocken ab. Die letztern, mit Wasser ausgewaschen, gaben allmählich an siedenden Alkohol Indigblau ab, welches sich beim Stehen in Flocken ausschied. Die in Wasser unlösliche grüne Masse enthielt kein Indigblau.

Wohl getrocknete und gepulverte Waidblätter, mit kaltem Aether digerirt, lieferten eine dunkelgrüne Flüssigkeit, die verdampft einen grünen Syrup hinterliess; dieser, wie vorher, mit Wasser behandelt, gab an letzteres eine Substanz ab, die durch kochende Schwefelsäure reichlich Indigblau lieferte.

Aus den mitgetheilten Versuchen ergiebt sich, dass im Waid eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz existirt, welche ohne Dazwischenkunft von Sauerstoff oder Alkalien durch starke Mineralsäuren in Indigblau übergeht, dass sogar die Einwirkung der Alkalien schädlich ist und die Umwandlung in Indigblau verhindert. Der Verf. schlägt vor, diese Substanz *Indican* (nach Analogie von Rubian) zu nennen, so fern sie ein in der lebenden Pflanze gebildeter Stoff complicirter Zusammensetzung ist, durch dessen Zersetzung eine oder mehr Reihen einfacherer organischer Verbindungen entstehen. Das Indican ist so sehr zur freiwilligen Zersetzung geneigt, dass seine Isolirung nur schwer gelingt. Die fortgesetzte Einwirkung des Wassers, namentlich von höherer Temperatur, die Einwirkung von Alkalien u. dgl. ändert die Natur desselben schnell und es musste daher auf die Methode seiner Ausscheidung durch $\dot{\text{Pb}}\bar{\text{A}}$ und Ammoniak verzichtet werden. Auf dreierlei Art kann man es gewinnen und zwar aus den in dünnen Schichten getrockneten und warm zerriebenen Blättern, unter denen man als die besten nur die blassgrünen auswählt. Diese drei Arten sind folgende:

1. Man zieht in einem Verdrängungsapparat die

Blätter mit kaltem Alkohol aus, destillirt die grüne Lösung, bis der grösste Theil des Alkohols entfernt ist, und verdampft den Rest in mässiger Temperatur. Die dabei ausgeschiedene grüne klebrige Masse von Fett und Chlorophyll trennt man durch Filtration von einer braunen Flüssigkeit, welche zu einem braunen Syrup eingedampft wird. Letzteren löst man in warmem Alkohol und vermischt die Lösung mit ihrem mehrfachen Volum Aether, wobei ein dunkelbrauner Syrup sich zu Boden setzt und eine braune Lösung darüber sich ansammelt. Von Letzterer destillirt man den Aether grösstentheils ab, setzt Wasser zum Rückstand und filtrirt die braune fettige Materie, die sich ausschied, ab. Das hellgelbe Filtrat enthält nun die gesuchte Substanz in ziemlich reinem Zustande. Eine weitere Reinigung kann man durch Schütteln der kalten Lösung mit Kupferoxydhydrat, Zersetzung der grünen Lösung mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats im Vacuo bewerkstelligen.

Diese Methode ist mit bedeutendem Verlust verbunden, da der in Aether unlösliche braune Syrup sich auf Kosten des Indigo erzeugenden Körpers bildet.

2. Die zweite Methode besteht in der Behandlung der Blätter mit Aether in einem Extractionsapparat, Abdestilliren des meisten Aethers, Versetzen des grünen Rückstandes mit Wasser zur Absonderung des Chlorophylls und Verdampfen des gelben Filtrats im Vacuo. Eine weitere Reinigung kann man, wie vorher, mit Kupferoxydhydrat vornehmen.

3. Die zerstossenen Blätter werden wie in No. 1. mit Alkohol ausgezogen, die grüne Lösung fällt man mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd unter Zusatz von etwas Ammoniak. Der Niederschlag wird mit kaltem Alkohol ausgewaschen (bis er frei von $\dot{Pb}\bar{A}$ und NH_3 ist), dann unter Wasser mit Kohlensäuregas behandelt und die von dem $\dot{Pb}\ddot{C}$ abfiltrirte gelbe Flüssigkeit nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff im Vacuo eingedampft. Dieses Verfahren führt am schnellsten und wohlfeilsten zum Ziele. Aber man darf nie eine erhöhte

Temperatur anwenden, wenn man nicht Verlust erleiden will, denn die Substanz zersetzt sich in der Wärme, indem sie Wasser aufnimmt. Sauerstoff scheint keinen wesentlichen Einfluss auf dieselbe zu haben.

Die Eigenschaften des Indicans sind folgende: als Rückstand von der verdampften wässrigen Lösung erhalten ist es eine gelbe, durchsichtige, klebrige Masse, die in dünne Schichten ausgebreitet nach einiger Zeit im Vacuo über Schwefelsäure trocken wird. Im Wasserbade getrocknet zersetzt es sich sogleich. Es schmeckt schwach bitter und ekelhaft, reagirt in Lösungen sauer, bläht sich beim Erhitzen in Glasröhren auf und giebt Dämpfe, die sich zu einem braunen Oel verdichten und in diesem findet sich nach einiger Zeit eine weisse krystallinische Substanz. Mit Aetzkali gekocht entwickelt es Ammoniak. Seine Verbindungen sind gelb. Mit Alkalien, Kalk- und Barytwasser färbt sich die wässrige Lösung gelb. Die alkoholische Lösung giebt mit $\dot{Pb}\bar{A}$ einen gelben Niederschlag, die wässrige erst bei Zusatz von Ammoniak. Die bemerkenswertheste Reaction giebt es mit Säuren, nämlich Entstehung von Indigblau. Kocht man nach Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure nur kurze Zeit, so opalisirt die Lösung, bei fortgesetztem Kochen wird sie purpurfarbig und setzt später dunkel purpurblaue Flocken ab. Das Filtrat davon bleibt gelb und enthält eine eigenthümliche Zuckerart. Die Flocken bestehen nicht aus Indigblau allein, denn Alkohol zieht zuerst aus ihnen, indem er sich purpurn färbt, eine Substanz aus, welche die grösste Aehnlichkeit mit Berzelius' Indigroth hat und *Indirubin* genannt werden mag und darnach erst nach wiederholtem Kochen Indigblau. Jedesmal wenn Indican in der Kochhitze durch Säuren zerlegt wurde, bildete sich auch Indirubin neben Indigblau, sonst in der Kälte entsteht nur Indigblau. Salpetersäure verursacht auch einen leichten Absatz von Indigblau, der aber beim Erhitzen sofort verschwindet. Indirubin und Indigblau sind demnach Zersetzungsprodukte ein und derselben Substanz.

Eine andere bemerkenswerthe Eigenschaft des Indicans

ist folgendes Verhalten, welches Licht auf die Indigobereitung wirft. Wird die wässrige Lösung desselben gekocht oder eine Zeit lang im Wasserbad erhitzt und darnach abgedampft, so bleibt ein gelber Syrup, anscheinend nicht vom Indican verschieden, zurück. Aber derselbe ist unlöslich in Aether und nicht leicht löslich in Alkohol. Setzt man Aether zu seiner weingeistigen Lösung, so wird letztere milchig und es scheidet sich ein brauner Syrup aus, während das etwa noch unveränderte Indican im Aether gelöst bleibt. Wenn die Umänderung schon weiter vorgeschritten ist, wird das Indican braun und in kaltem Alkohol ganz unlöslich und bei noch weiter gegangener Zersetzung ist es dunkelbraun und giebt in wässriger Lösung einen Niederschlag mit $\dot{P}b\bar{A}$. Sobald auch nur die erste Umänderung des Indicans eingetreten ist, giebt es mit Säuren keine Spur von Indigblau, sondern höchstens purpurne Flocken von Indirubin. Wird die wässrige Lösung mit Säuren gekocht, so färbt sie sich dunkler und setzt nach längerem Kochen dunkelbraune bis schwarze Flocken ab, die aus zwei Körpern bestehen. Der eine davon, *Indiretin*, löst sich in siedendem Alkohol und bildet eine dunkelbraune harzartige Substanz, die in siedendem Wasser schmilzt, durch Ammoniak mit brauner Farbe gelöst und durch BaCl und CaCl braun gefällt wird, auch in alkoholischer Lösung mit $\dot{P}b\bar{A}$ einen braunen Niederschlag giebt. Der andere, *Indihumin*, ist unlöslich in kochendem Alkohol, löst sich in Aetzalkalien und wird dann durch Säuren in schwarzen Flocken gefällt. Es ist sehr ähnlich, vielleicht identisch dem Indigbraun Berzelius'.

Die Veränderung, welche Indican bei diesem Process erleidet, besteht nur in der Aufnahme der Elemente des Wassers, und sie geht sowohl im Vacuo als an der Luft vor sich, vorausgesetzt, dass eine höhere Temperatur angewendet wurde; Sauerstoff spielt also dabei keine Rolle. Anscheinend tritt sie sofort ein, wenn die wässrige Indicanlösung mit Alkalien in Berührung kommt, während die weingeistige Lösung durch Ammoniak nicht verändert wird.

Aus den angeführten Versuchen erhellt, dass Indigblau im Indican nicht als Copula präexistirt, sondern nur potentialiter und dass die Aufnahme von Wasser die spätere Erzeugung des Indigblaus verhindert. Dies lehrte überdies ein zufälliger Versuch. Als einst eine kleine Menge verdünnter Indicanlösung, mit Schwefelsäure gekocht, Indigblau gab und darauf die ganze Menge der Lösung eben so behandelt wurde, bildete sich nur die in Alkohol mit brauner Farbe lösliche Substanz, — augenscheinlich, weil die sehr verdünnte Lösung des Indicans schon vor der Einwirkung der Säure Wasser aufgenommen hatte. Uebrigens ist das Verhalten des Indicans gegen Säuren das beste Mittel zur Beurtheilung seiner Reinheit; wenn die dunkeln ausgewaschenen Flocken kochenden Alkohol erst purpurn und dann blau färben, so ist blos Indirubin und Indigblau gebildet und die Substanz war rein, färbt sich aber der Alkohol braun, so war das Indican schon verändert.

Der Zucker, welcher durch Einwirkung von Säuren auf Indican oder dessen Hydrate entsteht, wird folgendermassen rein erhalten: Die schwefelsäurehaltige, vom Indigblau abfiltrirte Flüssigkeit wird mit $\dot{Pb}\bar{A}$ gefällt und das Filtrat vom $\dot{Pb}\dddot{S}$ mit Ammoniak versetzt, worauf der Zucker in Verbindung mit Bleioxyd als eine gelbe voluminöse Masse sich ausscheidet. Mit Schwefelwasserstoff zersetzt man diese und die Flüssigkeit, welche den Zucker löst, wird nochmals mit $\dot{Pb}\bar{A}$ und Ammoniak und wie vorher behandelt. Beim Abdampfen über Schwefelsäure bleibt zuletzt der Zucker als ein farbloser oder hellgelber Syrup von schwach süssem Geschmack zurück. Er bläht sich auf beim Erhitzen und verbreitet den gewöhnlichen Zuckergeruch, färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure schwarzroth und schwarz. Mit Natron in wässriger Lösung gekocht färbt er sich gelb und setzt einige braune Flocken ab, bei Zusatz von $\dot{Cu}\dddot{S}$ scheidet sich $\not{C}u$ aus. Die kochende wässrige Lösung und noch mehr die ammoniakalische reducirt aus $\dot{Ag}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ Metall; dasselbe findet mit Gold*chlorid statt.* Der Zucker ist löslich in Alkohol, nicht in

Aether, und unterscheidet sich von anderem auf analoge Art gebildeten Zucker in nichts als seiner chemischen Zusammensetzung.

Die Analysen des Indicans konnten wegen seiner hindernden Eigenschaften nicht an der Substanz selbst vorgenommen werden, sondern an der Bleiverbindung, welche auf folgende Art dargestellt war; die weingeistige Lösung des Indicans wurde mit $\dot{Pb}\bar{A}$ gefällt, der Niederschlag unter Alkohol mit Kohlensäure zerlegt, die Lösung des Indicans in Alkohol verdampft und um das beigemengte Fett zu entfernen, mit Wasser der Rückstand ausgezogen, die wässrige Indicanlösung eingedampft, die trockne Masse in Alkohol gelöst und die Lösung mit nicht überschüssigem $\dot{Pb}\bar{A}$ gefällt.

Das Resultat der Analysen, in denen die im Vacuo getrocknete Substanz mit $\dot{Cu}$ und $\dot{K}\ddot{Cl}$ verbrannt und der Stickstoff als Platinsalmiak bestimmt wurde, ist folgendes:

	Gefunden.	Berechnet.
C	18,25	18,67
H	2,21	2,09
N	0,87	0,83
O	18,88	18,23
$\dot{Pb}$	59,79	60,18

Formel: $C_{52}H_{35}O_{38}N\dot{Pb}_9$.

Inzwischen enthielt diese Verbindung nicht unverändertes Indican, weil eine kleine Probe desselben mit Säuren kein Indigblau lieferte. Aber sie war das reinste Specimen, welches dargestellt werden konnte.

Wenn die alkoholische Lösung des Indicans mit $\dot{Pb}\bar{A}$ und Ammoniak gefällt wurde, so enthält die Bleiverbindung 2 Atome Wasser und 1 Atom Bleioxyd mehr. Wurde der wässrige Auszug von Waid mit $\dot{Pb}\bar{A}$ im Ueberschuss und darauf das Filtrat von der Fällung mit Ammoniak versetzt, so bestand der aus der ammoniakalischen Lösung ausgeschiedene Bleiniederschlag aus $C_{52}H_{43}O_{46}N\dot{Pb}_{13}$.

Es leuchtet ein, dass die organischen Substanzen in den verschiedenen Bleiniederschlägen sich nur durch ein

plus oder minus der Elemente des Wassers unterscheiden. Daher wird das Indican im reinsten Zustande einige Atome Wasser weniger enthalten. Welche Formel dann die Bildung des Indigblaus am besten erklärt, wird sich zeigen, wenn man erst die Zusammensetzung des bei der Zersetzung des Indicans gebildeten Zuckers kennt. Es wurde die Bleiverbindung desselben, wie vorher erwähnt, bereitet und diese bestand aus:

C	11,72	11,79	11,69
H	1,75	1,66	1,46
O	14,21	13,55	14,30
$\dot{P}b$	72,32	73,00	72,55

Formel: $\dot{P}b_4C_{12}H_9O_{11}$.

Der Zucker im freien Zustande besteht daher wahrscheinlich aus $C_{12}H_{10}O_{12}$.

Nimmt man nun für das Indican die Formel $C_{52}H_{33}O_{36}N$ an und setzt voraus, dass der aus ihm entstehende blaue Farbstoff mit dem Indigblau identisch sei, so erklärt sich des letzteren Bildung dadurch, dass Indican + 2 Atome Wasser = Indigblau + 3 Atome des oben erwähnten Zuckers sind.

$$\underbrace{C_{52}H_{33}O_{36}N}_{\text{Indican.}} + 2\dot{H} = \underbrace{C_{16}H_5O_2N}_{\text{Indigblau.}} + 3 . C_{12}H_{10}O_{12}.$$

Es ist zwar die Identität des Indigblaus mit dem blauen Farbstoff aus dem Indican noch nicht durch die Analyse festgestellt, indessen stimmen sonst ihre Eigenschaften überein.

Ob bei der Spaltung des Indicans die 3 Atome Zucker auf einmal austreten, ist zweifelhaft. Einem Versuche zufolge scheint dies bisweilen nicht der Fall zu sein. Als nämlich einmal trockne Waidblätter mit Aether ausgezogen waren und dieser Auszug mit Wasser geschüttelt wurde, gab die dunkelgelbe wässrige Flüssigkeit, aus welcher der Aether an der Luft verdampft war, mit Schwefelsäure Indigblau; als aber die Verdampfung an einem zu warmen Orte vor sich ging, hatte sich das Indican verändert und gab kein Indigblau mehr. Vielmehr lieferte der braune

Syrup, in Alkohol wieder gelöst, mit $\dot{Pb}\bar{A}$ einen rahmfarbigen Niederschlag und das Filtrat davon bei Zusatz von Ammoniak ebenfalls einen rahmfarbigen Niederschlag, welcher letztere bei der Analyse, im Vacuo getrocknet, in 100 Th. aus:

C	19,65
H	2,18
N	1,12
O	17,75
$\dot{Pb}$	59,30

bestand, woraus sich für die organische Substanz die Formel $C_{40}H_{26}O_{27}N$ berechnet. Diese lässt sich so interpretiren: das Indican hat 3 Aeq. Wasser aufgenommen und 1 Aeq. Zucker ausgeschieden

$$C_{52}H_{33}O_{36}N + 3\dot{H} = C_{40}H_{26}O_{27}N + C_{12}H_{10}O_{12}.$$

Daraus könnte man schliessen, dass auch vielleicht noch ein anderer intermediärer Körper existire, der durch Verlust von 2 Atomen Zucker aus dem Indican entstände und dann C_{28} enthielte.

Das Indirubin konnte wegen unzureichender Menge des Materials nicht genauer untersucht werden.

Das Indihumin ist zwar analysirt, aber man kann keinen grossen Werth auf die Formel legen, da seine Verbindungen mit Alkalien und andern Basen nicht vollständig durch Säuren zerlegt werden. Die Analysen führten zu der Formel $C_{16}H_8O_5N$; ist diese richtig, so unterscheidet es sich vom Indigblau durch 3 At. Wasser.

Das Indiretin, nach der oben angegebenen Weise bereitet und im Wasserbad getrocknet, hatte folgende Zusammensetzung:

				Berechnet.
C	61,27	61,60	61,16	61,02
H	5,27	5,53	5,71	5,64
N	3,92	3,09	—	3,95
O	29,54	29,78	—	29,39

Formel: $C_{36}H_{20}O_{13}N$.

Ist diese Formel richtig, so erklärt sich die Entstehung

des Indiretins folgendermassen: 1 Aeq. Indican und 4 Aeq. Wasser geben 1 Aeq. Indiretin, 1 Aeq. Zucker, 4 Aeq. Kohlensäure und 7 Aeq. Wasser.

$$C_{52}H_{33}O_{36}N + 4\dot{H} = C_{36}H_{20}O_{13}N + C_{12}H_{10}O_{12} + 4\ddot{C} + 7\dot{H}.$$

Die Entwickelung von Kohlensäure wurde zwar nicht beobachtet, sie kann aber auch leicht der Beobachtung entgangen sein während des langen Kochens, welches zur Zersetzung nothwendig ist.

XL.

Flüchtige Basen, die durch trockne Destillation des Cinchonins entstehen.

Von

C. Grev. Williams.

(*Chem. Gaz.* 1855. No. 308, p. 301. No. 309, p. 325.)

Unter den durch trockne Destillation entstehenden flüchtigen Basen hat wegen ihrer Bildungsweise aus sauerstoffhaltigen, nicht flüchtigen Alkaloïden keine mehr das Interesse der Chemiker erregt, als das Chinolin, hauptsächlich wegen seines vermeintlichen nahen Zusammenhangs mit Chinin, Cinchonin und Strychnin, und zwar dann im noch höheren Grade, als man die Identität desselben mit dem aus Steinkohlenöl gewonnenen Leukolin ankündigte. Der Nachweis dieser Identität bleibt indess zweifelhaft.

Zufolge der bedeutenden Abweichungen in den Zahlen für die procentige Zusammensetzung des Chinolins hat schon Gerhardt zwei Formeln, $C_{18}H_7N$ und $C_{20}H_9N$, aufgestellt, aber mit keiner derselben stimmen die Zahlen der Versuche überein, ausgenommen die Hofmann's mit dem Chinolin aus dem Steinkohlenöl. Bromeis' Formel,

selbst auf das neue Atomgewicht des Kohlenstoffs umgerechnet, stimmt ebenfalls mit keiner der beiden Gerhardt's.

Die Vermuthung lag daher nicht fern, dass das Chinolin vielleicht ein Gemenge mehrer Stoffe sei, besonders da die alleinige Entstehung einer Basis von so hohem Atomgewicht bei der Einwirkung des Kalis auf einen so complicirt zusammengesetzten Körper wie Chinin etc. etwas Auffallendes hat und da ausserdem kaum irgend eine stickstoffhaltige Substanz mit oder ohne Kali sich destilliren lässt, ohne dass Pyrrhol dabei auftrete. Directe Versuche mit Cinchonin zeigten übrigens das Letztere unzweideutig. Der Hauptgrund für die Muthmassung der Nichthomogenität des Chinolins liegt aber in seinem stets schwankenden Siedepunkt, und ferner in der Thatsache, dass in den meisten Destillationsprodukten, die Basen enthalten, wie z. B. die der Knochen, Schiefer etc. eine ganze Reihe homologer Basen sich vorfinden. Daher sollte man aus Indigo und Piperin mehr als blos Anilin, resp. Piperidin erwarten und in dem Coniin kaum etwas anderes als ein Gemenge erblicken. Um aber solche Muthmassung zur Gewissheit zu erheben, war eine genauere Untersuchung solcher Basen nöthig, die als alleiniges Zersetzungsprodukt gewisser Alkaloïde oder anderer stickstoffhaltiger Körper gelten. Dies ist mit dem Cinchonin geschehen, wie nachfolgende Mittheilungen ausweisen.

Das aus 100 Unzen Cinchonin durch allmähliche Destillation mit Kali erhaltene rohe Chinolin war so stark mit Pyrrhol behaftet, dass die saure Lösung zur Entfernung des letztern mehre Tage gekocht werden musste. Vom Wasser wurde durch Stehen über Kalistücken das Chinolin befreit und von den andern nicht basischen Beimischungen auf die schon oft beschriebenen Arten.

Bei der Destillation des trocknen Chinolins für sich trat das Sieden bei 149° C. ein, aber erst bei 183° konnten nennenswerthe Mengen Destillat erhalten werden. Durch ungefähr zweihundert fractionirte Destillationen wurde das Chinolin in mehre Antheile zerlegt, deren niedrigster Kochpunkt 154—160° C., deren höchster 271° C. war; die letztern machten die reichlichere Menge aus. Hieraus

erhellt schon, dass die obige Vermuthung von der Gemengtheit des Chinolins nicht ungegründet ist, da, wie man angiebt, der Siedepunkt des Chinolins 238° C. sei.

Es wird aber auch nachgewiesen werden, dass in jenem Destillat sich *sieben* verschiedene Basen vorfinden und zwar eine Reihe homolog mit Chinolin, eine andere isomer mit Anilin und identisch mit der früher im Knochenöl (s. dies. Journ. XLV, 153. LIV, 36) und im Schieferöl (s. dies. Journ. LXII, 467) gefundenen.

Als die nach der Anderson'schen Methode zu erreichende Scheidung der verschiedenen Basen durch fractionirte Krystallisation ihrer Platindoppelsalze versucht wurde, erhielt man bei der ersten Krystallisation ein Gemenge von breiten orangefarbigen und kleinen nadelförmigen Krystallen; sie wurden mechanisch in zwei Theile gesondert. Die breiten enthielten 30,69 p. C. Platin, eine Menge zwischen dem Lutidin- und Collidin-Salze, die nadelförmigen lieferten beim Umkrystallisiren in Wasser das schwerlösliche Lutidinsalz und ein leichter lösliches Platinsalz mit 28,96 p. C. Platin, welches zwischen Chinolin und Lepidinsalz liegt. Die Mutterlauge der breiten und nadelförmigen gab zuerst ein Platinsalz mit 30,67 p. C. Platin, also wie das zuerst erwähnte, dann Picolin-Platinsalz.

Nachdem die Platinverbindungen der bekannten Basen ausgeschieden waren, setzten sich weisse Nadeln eines Salzes mit 73,5 p. C. Platin ab, deren wässrige Lösung durch Alkohol nicht gefällt und durch Kali nicht zersetzt wurde. Ihre Natur war sonst nicht weiter zu ermitteln. Endlich lieferte die Mutterlauge eine harzartige, nicht krystallisirbare Substanz.

Der Weg, durch fractionirte Krystallisation der Platinsalze eine Scheidung der Basen zu bewerkstelligen, konnte nicht im Grossen angewendet werden wegen des ungebührlichen Aufwandes an Platinchlorid; es wurden daher die fractionirten Destillationsprodukte, jedes für sich, weiter untersucht. Um aber dem Einwurfe zu begegnen, als ob die meisten Basen durch Einwirkung des Kalis auf die stickstoffhaltigen Unreinigkeiten des Cinchonins entstanden seien, wurde erst das letztere analysirt und gab nahezu

die procentige Zusammensetzung des reinen Cinchonins, nämlich 77,34 p. C. Kohlenstoff und 8,09—7,80 p. C. Wasserstoff.

Die Anwesenheit des *Pyridins* im Chinolin liess sich nur durch die zweite Krystallisation des Platinsalzes von dem unter 165° C. überdestillirten Antheil nachweisen. Es war überhaupt, wie auch Picolin, nur in sehr geringer Menge vorhanden und würde auch als flüchtigere Base zum Theil verloren gegangen sein wegen des häufigen Wechselns der Vorlage während der Destillation.

Das *Lutidin* war in den ersten Destillationsprodukten am reichlichsten enthalten, erforderte aber eine grosse Zahl Rectificationen, ehe sein Siedepunkt zwischen 160 bis 165° C. blieb. Die Analyse lieferte folgende procentige Zusammensetzung, neben welcher die von früheren Untersuchungen stehen:

		Anderson aus Knochenöl.	Williams a. Schieferöl.	Ber. nach $C_{14}H_9N$
C	78,68	78,45	78,68	78,50
H	8,52	9,81	8,55	8,41
N	12,80	12,54	12,77	13,09

Aus der Base wurde nochmals ein kleiner Theil zwischen 160 und 165° C. abdestillirt, ins Platinsalz verwandelt und dieses untersucht. Man erhielt:

		Berechnet.
C	26,94	26,81
H	3,36	3,19
Pt	31,14	31,51

also gut übereinstimmend mit der Theorie. Trotz dessen wurde zur letzten Controle die Base auch mit Jodmethyl versetzt und lieferte unter heftiger Erwärmung Krystalle von Methyl-Lutidin-Ammoniumjodid. Diese lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether; die alkoholische Lösung, zur Syrupsdicke eingedampft, giebt erst dann lange Nadeln, wenn sie berührt wird. Um die Verbindung von einer braunen Verunreinigung zu befreien, zersetzt man das Jodid durch $\dot{\mathrm{Ag}}\ddot{\ddot{\mathrm{N}}}$, dann die salpetersaure Verbindung durch Salzsäure und stellt das

Platinchlorid-Doppelsalz dar. Das Methyl-Lutidinjodid wird durch Kali nicht unter Entwicklung einer flüchtigen Base zersetzt.

Die Anwesenheit der äusserst geringen Menge *Collidins* konnte nur durch die Analyse des Platinsalzes vom zehnten Destillat, dessen Siedepunkt zwischen 177—182° C. lag, bewiesen werden. Aber auch in den Produkten von höherem Siedepunkt, z. B. zwischen 182—187° und bei 199° fanden sich noch bemerkbare Mengen dieser Basis. Um aber diese nicht zu übersehen und verloren gehen zu lassen, musste man die Base mit schwächerer Salpetersäure behandeln und dann erst wieder über Kali abdestilliren, ehe man das Platinsalz daraus darstellte. Es ist nämlich den Basen aus dem Cinchonin, welche der Pyridinreihe angehören, eine andere basische Substanz beigemengt, deren leichte Zersetzbarkeit durch mässig starke Salpetersäure die Reindarstellung der andern Basen sehr beeinträchtigt. Auch das Collidin liefert mit Jodmethyl eine entsprechende Ammoniumbase.

In den Destillationsprodukten von höherem Siedepunkt, als bisher angeführt, sind die Basen enthalten, welche nicht mehr mit dem Lutidin und Collidin homolog sind. Unter denselben macht das *Chinolin* den Hauptantheil aus, namentlich in den Produkten von 216—243° C. Siedepunkt, aber es findet sich auch in denen von niedrigerem und denen von höherem Kochpunkt. Die Base, welche neben dem Chinolin auftritt, ist Lepidin und von diesem ist durch blosse fractionirte Destillation das Chinolin völlig zu befreien fast unmöglich. Es gelingt dies aber durch Darstellung ihrer Platin-Doppelsalze, die sich durch eine Differenz von 2 p. C. im Kohlenstoffgehalt von einander unterscheiden. Das Chinolin - Platinchlorid hat folgende Zusammensetzung geliefert:

					Berechnet nach Atomen.	
C	31,93		32,24	32,52	18	32,22
H	3,09		2,62	2,58	8	2,39
Pt	29,44	29,60			1	29,44
				N	1	4,18
				Cl	3	31,77

Die Eigenschaften des Chinolins, bisher noch nicht
in bekannt, sind denen des Lepidins so ähnlich, dass für
ide eine und dieselbe Beschreibung hinreicht.

In den Destillationsprodukten von 270° C. Siedepunkt
ıd darüber ist eine neue Basis, das *Lepidin*, enthalten.
an erhält dieselbe aber erst nach oft wiederholten Recti-
ationen rein. Da das Chinolin ziemlich allgemein als
ıs $C_{18}H_7N$ bestehend angenommen wird, so ist für die
ıse dieser Zusammensetzung der Name Chinolin beibe-
ılten und für die folgende Base der Name Lepidin ge-
ählt.

Der wirkliche Siedepunkt des Lepidins liegt wahr-
heinlich bei 260° C. oder darüber, aber dabei zersetzt
ı sich ein wenig und liefert Spuren von Pyrrhol und
ohlensaurem Ammoniak. Die Analyse ergab in 100 Th.:

	Gefunden.	Berechnet. nach $C_{20}H_9N$.
C	83,29	83,91
H	6,57	6,29
N	10,15	9,80

Das Platinsalz des zwischen 265—271° C. übergegan-
enen und zwölfmal rectificirten Lepidins hatte folgende
ısammensetzung:

			Berechn.	Atome.
C	33,85	34,23	34,36	20
H	2,94	2,96	2,86	10
N	—	—	4,01	1
Cl	—	—	30,50	3
Pt	28,18	28,08	28,27	1

Die Bestimmung der Dampfdichte des Lepidins lieferte
e Zahl 5,14; die berechnete ist 4,94, wenn man $C_{20}H_9N$
: 4 Vol. Dampf nimmt.

Salpetersaures Lepidin. Löst man das zwischen 260 und
60° C. Uebergegangene in mässig starker Salpetersäure,
ı erhält man eine blassrothe, nach dem Abdampfen
aunrothe deliquescirende Masse, die durch wiederholtes
essen zwischen Papier und Krystallisiren aus Alkohol
ırte Prismen des reinen Salzes liefert. Diese deliques-

ciren nicht, schmelzen nicht bei 100⁰, sind, wenn nicht ganz rein, gelb und haben die Zusammensetzung:

					Berechnet.
C	57,69	58,40	58,24	58,11	58,25
H	4,93	4,90	4,98	4,93	4,86

Formel: $C_{20}H_9N\dot{H}\ddot{N}$.

Salzsaures Lepidin ist leicht in kleinen farblosen Nadeln zu erhalten, die bei 100^0 nicht schmelzen und aus

$C_{20}H_9NHCl$

bestehen. Ist die Base mit den flüchtigeren verunreinigt, dann erhält man schwieriger die Krystalle.

Zweifach chromsaures Lepidin ist ein in schönen goldgelben langen Nadeln anschiessendes Salz, welches bei Zusatz von etwas verdünnter Chromsäure zu Lepidin und Umkrystallisiren des krystallinischen Pulvers aus Wasser erhalten wird. Das Salz zersetzt sich, wenn es feucht plötzlich auf 100^0 erhitzt wird, trocken kann man es lange Zeit im Wasserbade bei 100^0 erhalten. Beim Glühen hinterlässt es Chromoxyd, seine Zusammensetzung ist:

					Berechnet.
C	47,05				47,36
H	3,89				3,95
Cr		21,17	21,28	21,35	21,07

Formel: $C_{20}H_9N\dot{H}\dddot{C}r_2$.

Lepidin-Amyl-Jodid entsteht, wenn Lepidin und Jodamyl in zugeschmolzenem Rohr einige Stunden bei 100^0 erhalten werden. Es sind kleine Krystalle, spärlich in Wasser löslich und mit 37,49 p. C. Jodgehalt. Die Rechnung verlangt 37,24 p. C.

Lepidin-Methyl-Jodid krystallisirt, wie oben erwähnt, gut, sein weiteres Verhalten wird bei einer spätern Gelegenheit angeführt werden.

Aus dem bisher Angeführten geht hervor, dass bei der Destillation mit Kalihydrat das Cinchonin eine tief greifende Zersetzung erleidet, indem sich Pyrrhol, Pyridin, Picolin, Lutidin, Collidin, Chinolin und Lepidin bilden. Das

Auftreten des Pyrrhols ist eine neue Bestätigung für die Behauptung, dass diese Basis bei der Zersetzung stickstoffhaltiger Körper ein charakteristischer Begleiter ist. Wenn Federn, Wolle, Haare u. dgl. für sich destillirt werden, so kann man durch einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn die Anwesenheit des Pyrrhols sogleich nachweisen. Die meisten stickstoffhaltigen Körper, welche mit Natronkalk geglüht werden, entwickeln Pyrrhol und man kann dasselbe in dem Gas nachweisen, welches durch den Salzsäureapparat (nach Will und Varrentrapp's Methode) hindurchgetreten ist. So verhalten sich z. B. Guano, getrockneter Rübsamen, Oelkuchen, Heu und Para-Gras. Ob diese Erscheinung zugleich einen Verlust an Stickstoff anzeigt, ist noch zweifelhaft, aber diese Frage wird wahrscheinlich bald erledigt werden.

XLI.
Bildung und Eigenschaften des Cymidins.

Unter diesem Namen beschreibt J. Barlow (*Chem. Gaz.* No. 308, pag. 319) eine neue organische Basis aus der Cymol-Reihe. Sie wird auf die bekannte Art aus dem Nitroprodukt des Kohlenwasserstoffs erhalten.

Cymol wird, um es in Nitrocymol überzuführen, mit starker Salpetersäure bei — 18° C. erhalten. Nitrocymol wird nach Béchamp's Verfahren (mit essigsaurem Eisenoxydul, s. dies. Journ. LXII, 469) in Cymidin umgewandelt.

Die Analysen des Platinsalzes der Base und die Chlorbestimmung der Salzsäureverbindung führten zu der Formel $C_{20}H_{15}N$.

Bei der Bildung des Cymidins trat ein neutrales Oel auf von dem Siedepunkt wie Cymol. Aus demselben wurde ein Nitroprodukt dargestellt, anscheinend mit Nitrocymol isomer, aber specifisch leichter. Aus dem Nitroprodukt *erhielt man* eine Basis und diese war zufolge

einer Analyse der Platinverbindung identisch mit Cymidin. Es tritt demnach auch Cymol mit seinem Nitroprodukt und seiner entsprechenden Basis in die Reihe der Benzolhomologe vollständig ein:

Benzol	$C_{12}H_6$	Nitrobenzol	$C_{12}H_5\,NO_4$	Anilin	$C_{12}H_7\,N$
Toluol	$C_{14}H_8$	Nitrotoluol	$C_{14}H_7\,NO_4$	Toluidin	$C_{14}H_9\,N$
Xylol	$C_{16}H_{10}$	Nitroxylol	$C_{16}H_9\,NO_4$	Xylidin	$C_{16}H_{11}N$
Cumol	$C_{18}H_{12}$	Nitrocumol	$C_{18}H_{11}NO_4$	Cumidin	$C_{18}H_{13}N$
Cymol	$C_{20}H_{14}$	Nitrocymol	$C_{20}H_{13}NO_4$	Cymidin	$C_{20}H_{15}N$

XLII.

Eine neue Basis aus Nitrocumarin.

Die Reduction des Nitrocumarins, welche Bleibtreu vergeblich mittelst Schwefelammonium versucht hatte, ist A. Frapolli und L. Chiozza (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, p. 252) mittelst Eisenfeile und Essig gelungen. Lässt man die Substanzen 24 Stunden lang in gelinder Wärme mit einander in Berührung, so scheidet sich Eisenoxyd ab und aus dem Filtrat krystallisiren gelbe Nadeln einer Basis, *Cumaramin*. Diese lösen sich nur wenig in Wasser, besser in essigsaurem Eisenoxydul, leicht in kochendem Wasser und heissem Alkohol, in Aether fast gar nicht. Der Schmelzpunkt der Base ist 168—170°, sie verflüchtigt sich theilweis unverändert, verbindet sich mit Salzsäure zu krystallisirender Verbindung, wird durch Kalilösung im Kochen zersetzt und hat folgende Zusammensetzung:

				Berechn.	Atome.
C	67,5	67,3		67,08	18
H	4,3	4,5		4,34	7
N	—	—	9,1	8,69	1

übereinstimmend mit der Formel $C_{18}H_7NO_4$. Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Platinchlorid einen krystallinischen gelben Niederschlag mit 26,7 p. C. Platin = $C_{18}H_7NO_4HCl + PtCl_2$.

XLIII.

Zusammensetzung des Veratrins.

Die sehr abweichenden Resultate, welche einerseits
Jouërbe, andrerseits Pelletier und Dumas bei der
Analyse des Veratrins erhielten, veranlassten G. Merck
Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, 200) zu neuen Analysen.

Das dazu verwendete Veratrin wurde aus wässrigem
Weingeist krystallinisch ausgeschieden, mit einer braunen
iarzartigen Materie verunreinigt erhalten. Von letzterer
iess es sich durch Waschen mit kaltem Weingeist be-
'eien und dann gab es beim freiwilligen Verdunsten seiner
ösung in höchst rectificirtem Weingeist rhombische
rismen von bisweilen $^1/_2$ Zoll Länge. Die anfangs durch-
chtigen farblosen Krystalle verwittern bald, werden por-
llanartig und sehr zerreiblich, sie sind unlöslich in
ichendem Wasser, leicht löslich in Aether und Wein-
ist. Mit concentrirter Schwefelsäure färben sie sich erst
lb, dann carmoisinroth, in concentrirter Salzsäure lösen
sich mit dunkelvioletter Farbe, indem Oeltröpfchen
en auf schwimmen. Mit verdünnten Säuren giebt Vera-
n, dieselben völlig neutralisirend, farblose Lösungen,
e gummiartig eintrocknen. Das schwefelsaure und salz-
ure Salz, welches Couërbe krystallisirt erhielt, konnte
r Verf. nicht so erhalten.

Das bei 100° getrocknete Veratrin, mit $\dot{\mathrm{Pb}}\dddot{\mathrm{Cr}}$ verbrannt,
ferte nachstehende Zahlen:

C	64,73	64,51	64,99	65,00	—
H	8,84	8,55	8,76	8,70	—
N	—	—	—	—	5,5

Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen in
el Wasser löslichen Niederschlag.

Veratringoldchlorid scheidet sich bei Vermischung wäs-
riger Lösungen unlöslich aus, aus heissem Weingeist in
lben seidenglänzenden Krystallen, welche in 100 Th.
stehen aus:

C	41,31	41,05				
H	5,97	5,91				
Au	—	—	21,03	20,87	20,87	21,26

Sowohl aus dieser Verbindung, als aus der Analyse des reinen Veratrins ergiebt sich als Formel des Veratrins

$$C_{64}H_{52}N_2O_{16},$$

in 100 Theilen:

	Veratrin.		Veratringoldchlorid.
C	64,86		41,25
H	8,78		5,69
N	4,73		3,01
O	21,63		13,75
		Au	21,09
		Cl	15,21

$$C_{64}H_{52}N_2O_{16}HCl + AuCl_3.$$

Schwefelsaures Veratrin, in völlig neutraler Lösung über Schwefelsäure verdunstet, gab eine farblose, gummiartige, leicht zerreibliche Masse, die bei 100° getrocknet aus:

					Berechnet.
C	59,48	59,45			59,90
H	9,10	8,44			8,26
$\dddot{S}$	—	—	6,26	6,33	6,24

bestand, entsprechend der Formel $C_{64}H_{52}N_2O_{16}\dot{H}\dddot{S}$.

XLIV.

Ueber die Zersetzungsprodukte des Nitrobenzols und Nitrotoluols durch schwefligsaures Ammoniak.

Um zu erfahren, ob auch die Nitroverbindungen des Benzols und Toluols eine ähnliche Reduction durch schwefligsaures Ammoniak erlitten, wie die des Naphthalins, hat Ludw. Hilkenkamp (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, p. 86) eine Reihe von Versuchen angestellt.

Das Material zu denselben gewann der Verf. aus dem *Steinkohlenöl*, indem er dasselbe mit Schwefelsäure, wie

Mansfield, reinigte und darnach mit einer Lauge von 1,07 spec. Gewicht wusch. Das wasserhelle Oel schied in Berührung mit Chlorcalcium einen dunkelvioletten Körper aus, wurde aber bei der Destillation farblos und blieb klar. Durch fractionirte Destillation wurden aus demselben drei Produkte geschieden: 1) bei 80—85°, 2) bei 107,5—112,5°, 3) bei 137,5—142,5°. Die Produkte wurden in abgekühlte rauchende Salpetersäure eingetragen, um so die Nitroverbindungen des Benzols, Toluols und Cumols zu gewinnen. Mit diesen wurde dann auf folgende Art die Reduction durch schwefligsaures Ammoniak vorgenommen:

80 Grm. Nitrobenzol wurden mit 340 Grm. trocknen schwefligsauren Ammoniaks und etwas festen kohlensauren Ammoniaks in 1 Liter absoluten Alkohol 8—10 Stunden lang so lange im Wasserbade digerirt, bis eine Probe der Flüssigkeit nicht mehr durch Wasser getrübt wurde. Von Zeit zu Zeit giesst man das alkalische Destillat zurück und sieht darauf, dass die Reaction der Flüssigkeit nie sauer wird, sonst erhält man schliesslich nichts als einen braunen Theer.

Wenn das überschüssige schwefligsaure Ammoniak auskrystallisirt ist, wird das neutrale Filtrat davon langsam eingedampft, wobei stets die Flüssigkeit alkalisch zu halten ist. Die braunrothe ölige Flüssigkeit liefert nach einiger Zeit zweierlei Krystalle; weiche Blätter und harte Krystallnadeln; erstere verschwinden beim Pressen zwischen Papier, indem sie sich in der Mutterlauge lösen; letztere bleiben gelblich zurück, werden aber durch Waschen mit Aether-Alkohol weiss. Sie bestehen, unter der Luftpumpe getrocknet, aus:

			Berechnet.
C	24,63	24,45	23,84
H	4,82	4,94	4,64
N	18,20	18,20	18,54
S	21,25	21,17	21,19
O	31,10	31,24	31,79

nach der Formel: $C_{12}H_{14}N_4S_4O_{12}$.

Die Formel ist zu zerlegen in das Ammoniaksalz einer *Säure, die* zwei Atome Basis sättigt, denn durch

Platinchlorid liess sich so viel Platinsalmiak ausfällen, dass darin 8,97 p. C. Stickstoff enthalten waren. Das Salz besteht demnach aus $(N\dot{H}_4)_2 + C_{12}H_6N_2S_4O_{10}$, und die darin enthaltene Säure nennt der Verf. *Bithiobenzolsäure*, um zu erinnern, dass sie sich aus Binitrobenzol gebildet hat; denn $C_{12}\begin{smallmatrix}H_4\\(NO_4)_2\end{smallmatrix}$ und $12.N\dot{H}_4\ddot{S} = C_{12}H_{14}N_4S_4O_{12}$, $8.N\dot{H}_4\dddot{S}$ und $2.NH_3$. Das bithiobenzolsaure Ammoniak ist in Wasser und wässrigem Weingeist sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol schwer, in Aether gar nicht löslich; es ist wasserfrei, reagirt in Lösung schwach sauer und zeigt folgendes Verhalten: mit $\dot{A}g\dddot{N}$ nach einiger Zeit metallisches Ag, mit kochender Lösung von HgCl entsteht HgCl, mit kochendem FeCl$_3$ gelber Niederschlag, mit $\dot{C}u\dddot{S}$ grün und opalisirend, mit CuCl dunkelgrün und klar, mit HCl und $\dot{H}\dddot{S}$ in der Hitze Zersetzung unter Entwicklung eines stechenden Gases und süssen Geruchs; mit Chlor entsteht Chloranil, mit Salpetersäure orangegelbe Lösung.

Alle Salze der Säure sind leicht löslich und daher schwer darzustellen. Das Barytsalz, $\dot{B}a_2C_{12}H_6N_2S_4O_{10}$, bildet krystallinische Krusten mit einem schwachen Stich ins Röthliche.

Die Säure selbst lässt sich durch Salzsäure aus ihrem Ammoniaksalze nicht abscheiden, ohne sofort zersetzt zu werden.

Aus dem Destillationsprodukt des Steinkohlenöls, welches bei 100—112,5^0 übergegangen war und das Toluol enthalten musste, wurde Nitrotoluol dargestellt und dieses auf dieselbe Weise wie das Nitrobenzol mit $N\dot{H}_4\ddot{S}$ digerirt. Die rubinrothe Lösung lieferte feine Blättchen, die sich durch mehrmaliges Waschen mit Aether farblos erhalten liessen, wenn das Trocknen derselben an der Luft nur in wohl abgepresstem Zustande vorgenommen wurde. Die Analyse der Substanz führte zu der Formel:

$$C_{14}H_{12}N_2S_2O_6,$$

in 100 Theilen:

			Berechnet.
C	40,99	40,70	41,18
H	6,46	6,25	5,89
N	14,08	14,08	13,72
S	15,34	15,48	15,68
O	23,23	23,49	23,53

$N\dot{H}_4C_{14}H_8NS_2O_5$.

Diese ist das Ammoniaksalz der *Thiotoluolsäure*, welche sich eben so gebildet hat, wie die Thionaphtamsäure aus Naphthalin. Die Säure selbst, $\dot{H}C_{14}H_8NS_2O_5$, ist nicht aus ihren Salzen abscheidbar, ohne sich zu zersetzen.

Das Ammoniaksalz bildet seidenglänzende weisse Blättchen, die sich an feuchter Luft roth färben und zersetzen. Es ist in Aether unlöslich, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; die Lösung ist gelblich, riecht süss und reagirt sauer, wird durch Säuren nach längerer Zeit rosenroth, färbt $FeCl_3$ purpurroth, reducirt aus $\dot{A}g\dddot{N}$ Metall, giebt mit Chlor schwere gelbe Tropfen, aber kein Chloranil.

Das *Kalisalz*, $\dot{K}C_{14}H_8NS_2O_5$, erhält man durch Zersetzen des Ammoniaksalzes mit $\dot{K}\ddot{C}$ und Ausziehen mit absolutem Alkohol in kleinen Warzen, die meistens etwas röthlich aussehen, mehr luftbeständig sind als das Ammoniaksalz und in Alkohol und Wasser schwerer löslich.

Das *Natronsalz*, wie das Kalisalz gewonnen, ist schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und kann aus Wasser in weissen Warzen krystallisirt erhalten werden.

Das *Barytsalz* bildet weisse Krusten, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich, in wasserhaltigem Alkohol leicht löslich.

Die Nitroverbindung aus dem Destillat des Steinkohlenöls zwischen 145 — 150° lieferte mit $N\dot{H}_4\ddot{S}$ nur noch Krystalle der vorigen Verbindung, und es scheint demnach das Nitrocumol entweder durch $N\dot{H}_4\ddot{S}$ nicht reducirt zu werden oder wenigstens kein krystallisirbares Produkt zu liefern.

Aus den braunen Mutterlaugen von den Krystallen des bithiobenzolsauren und thiotoluolsauren Ammoniaks

konnte der Verf. durch Salzsäure keinen der Naphthionsäure entsprechenden krystallisirbaren Körper abscheiden; es setzte sich nur eine sehr geringe Menge eines braunen Pulvers ab.

XLV.

Ueber die Zusammensetzung des Knallquecksilbers, so wie einiger Zersetzungsprodukte desselben.

Von

Léon Schischkoff
in St. Petersburg.

(Bullet. de l'Acad. de St. Petersbourg.)

Ueber eine ziemlich grosse Menge von Knallquecksilber verfügen könnend, unternahm ich einige Arbeiten, welche zum Ziele hatten, die Einwirkung verschiedener Reagentien auf diesen Körper im Grossen zu untersuchen.

Das Knallquecksilber erhielt ich aus einer Zündhütchenfabrik in Gestalt einer grauen krystallinischen Masse; es enthielt eine geringe Beimischung von oxalsaurem Quecksilberoxydul, diese wurde jedoch leicht durch Schlämmung entfernt, und das Knallquecksilber erschien dann unter dem Mikroskope als kleine, halbdurchsichtige, rhombische Oktaëder, mit Endflächen.

Da ausser einer annähernden Analyse von J. Liebig und Gay-Lussac, im Jahre 1823*), bis jetzt keine Unter-

---

*) *Ann. de Chim. et de Phys. T. 24. 1823.* Die Analyse von Liebig und Gay-Lussac bestand in einer Destillation eines Gemisches von Knallquecksilber mit gebrannter Magnesia. Die Mischung geschah in heissem Wasser und die Masse wurde unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampft. Das Quecksilber wurde in einer Kugel gesammelt, das Ammoniak und Wasser in

uchung über die Elementarzusammensetzung des Knallquecksilbers ausgeführt worden ist, so hielt ich es für nothwendig, vor allen Dingen eine Analyse dieses Körpers zu machen, um mich dadurch zugleich von der Reinheit meines Materials zu überzeugen.

Zur Bestimmung des Quecksilbers glühte ich das Knallquecksilber in einer Röhre mit ungelöschtem Kalk.

1,723 Grm. Knallquecksilber gaben auf diese Weise 1,208 Grm. metallisches Quecksilber. Bei der zweiten Analyse gaben 1,388 Grm. 0,98 Grm. Quecksilber.

Es gaben ferner 1,572 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt 0,489 Grm. Kohlensäure.

---

inem Gefäss mit Salzsäure und die Kohlensäure als kohlensaurer Kalk bestimmt, indem sie durch Kalkwasser geleitet wurde.

Das Mittelresultat von vier solchen Analysen war folgendes:

CO_2	25,8
HO	5,2
NH_3	10
Hg	56,8
	97,9
Verlust	2,1
	100,0

Die hieraus abgeleitete Formel für das Knallquecksilber ist:

$$C_4N_2Hg_2O_4 + 8HO.$$

Es ist hiebei bemerkenswerth, dass in allen diesen Analysen eine *leiche* Menge Wasser (8 Aeq.) in der zur Trockne verdampften lasse zurückgehalten ward, und zwar so viel, als zur Abscheidung llen Stickstoffs in Form von kohlensaurem Ammoniak erforderch ist.

Die ganz auf dieselbe Weise ausgeführte Analyse des Knallsilers gab folgende Zahlen:

CO^2	35,5
HO	7,2
NH_3	13,7
Ag	41,0
Verlust	2,6
	100,0

Diese Zahlen, in Aequivalenten ausgedrückt, geben die Formel:

$$C_4N_2AgO_2 + 8HO\,(?)$$

Ein Jahr darauf wiederholte Liebig die Analyse des Knallsilers, indem er dabei eine genauere Methode befolgte, woraus sich rgab, dass das Knallsilber mit dem cyansauren Silber dieselbe Elementarzusammensetzung hat.

Das Verbrennen geht sehr gleichmässig von Statten, wenn beim Mischen das Knallquecksilber gut zertheilt war. Das Chlorcalciumrohr wurde nach der Analyse nicht gewogen, weil sich in demselben ziemlich viel Quecksilber angesammelt hatte; es waren übrigens keine Spuren von Wasser darin sichtbar.

Endlich gaben 1,347 Grm. Knallquecksilber beim Verbrennen mit Kupferoxyd 117 Kubikcentimeter Stickstoff, bei + 15° C. und bei einem Barometerstand von 743 Millimeter gemessen.

Diese Zahlen, auf 100 Theile Knallquecksilber übergeführt, geben:

	Berechnet.		Gefunden.	
C_4	24	8,45	8,48	
N_2	28	9,86	9,92	
Hg_2	200	70,42	70,08	70,58
O_4	32	11,27		
		100,00		

Es entspricht mithin das Knallquecksilber, so wie es in Folge der Reaction von Weingeist auf eine Lösung von Quecksilber in überschüssiger Salpetersäure erhalten wird, vollkommen der Zusammensetzung des Knallsilbers.

Aus Wasser umkrystallisirt erhält man das Knallquecksilber in weissen oder schwach gelblichen Nadeln mit Seidenglanz.

Dieses bei 100° C. getrocknete Knallquecksilber enthält, zwei Bestimmungen des Quecksilbers darin zufolge, ein Aequivalent Krystallwasser.

0,998 Grm. umkrystallisirtes Knallquecksilber gaben nach dem Glühen mit Kalk 0,680 Grm. metallisches Quecksilber, was 68,10 p. C. ausmacht. Die Bestimmung des Quecksilbers als Schwefelquecksilber aus einer anderen Quantität, wozu das Knallquecksilber in Königswasser gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und die Auflösung des Rückstandes durch Schwefelwasserstoff gefällt wurde, ergab 68,80 p. C. Die Formel $C_4N_2Hg_2O_4 + HO$ verlangt 68,25 p. C. Quecksilber.

Ich versuchte nicht, durch Erwärmung über 100° C. das Wasser aus dem umkrystallisirten Knallquecksilber zu entfernen, weil mir die Wichtigkeit des zu erhaltenden

Resultates mit der Gefahr des Versuches in keinem Verhältnisse erschien. Drei schreckliche Explosionen, welche mir beim Trocknen des Knallquecksilbers im Wasserbade, ohne sichtbare Ursache begegneten, zeigten mir zur Genüge, dass diese Operation selbst bei 100° C. äusserst gefährlich ist.

Wie bekannt, sind die Ansichten über die chemische Natur der knallsauren Verbindungen sehr verschieden. Liebig nimmt an, dass diese Verbindungen Salze einer besonderen, zweibasischen, mit der Cyansäure isomeren, Säure seien und nach seiner Ansicht kann die Knallsäure, so wie ihre Salze mit den leichtoxydirbaren Metallen nicht im freien Zustande erhalten werden. Berzelius schreibt die explosive Eigenschaft und die theilweise Ausscheidung der Metalle in den knallsauren Verbindungen dem Umstande zu, dass die eine Hälfte des Metalls darin in unmittelbarer Verbindung mit Stickstoff sich befindet, und dass diese stickstoffhaltigen Metalle sich in einem copulirten Zustande mit einer besonderen, noch unbekannten Säure befinden. Gerhardt endlich schliesst aus der explosiven Eigenschaft, so wie aus der Bildungsweise der knallsauren Verbindungen auf das Vorhandensein der Gruppe NO_2 oder NO_4 in ihnen.

Meine Arbeit über das Knallquecksilber unternahm ich besonders in der Absicht, so viel als möglich Thatsachen auszumitteln, aus welchen man zu Gunsten der einen oder der andern der obigen Ansichten Schlüsse ziehen könne. Die erste Aufgabe, welche ich mir selbst stellte, war, zu untersuchen, welche Körper aus dem Knallquecksilber entstehen, wenn beide Aequivalente Quecksilber darin durch doppelte Zersetzung gegen eins der leichten Metalle ausgetauscht werden. Zu diesem Behufe behandelte ich das Knallquecksilber zuerst mit Jodkalium. Beim Erwärmen einer schwachen Lösung dieses Salzes mit Knallquecksilber löst sich letzteres; wenn die Erwärmung dabei nur gelinde geschieht, so nimmt die Lösung eine gelbe Farbe an, bei stärkerem Erhitzen aber wird die

Lösung dunkler und endlich kirschroth. Beim Abkühlen scheiden sich in beiden Fällen glänzende, weisse, kleine Blättchen ab, welche höchst explosiv sich verhalten. Dieses Salz ist unlöslich in Wasser und Weingeist; im trocknen Zustande dem Tageslicht ausgesetzt, röthet es sich nach und nach in Folge der Bildung kleiner Krystalle von Jodquecksilber.

1,578 Grm. dieser Verbindung, mit Aetzkalk geglüht, gaben 0,827 Grm. metallisches Quecksilber, oder in 100 Theilen 52,4 p. C.

Der Formel: $2C_4N_2Hg_2O_4 + KJ$ entsprechen 54,4 p. C.

Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium geben unter gleichen Umständen ähnliche Verbindungen.

Wenn eine Lösung von Knallquecksilber in Jodkalium bis zum Kochen erhitzt wird, so färbt sie sich allmählich dunkler und endlich bildet sich in der Flüssigkeit ein reichlicher brauner Niederschlag, welcher sichtbar mit rothem Jodquecksilber vermischt ist. Wird die Flüssigkeit alsdann abfiltrirt und im Wasserbade verdampft, so entwickelt sich bei einer gewissen Concentration Ammoniak. Beim Abkühlen der Flüssigkeit scheiden sich gutausgebildete Krystalle von Quecksilberjodid, und zugleich mit diesem, Krystalle des Kalisalzes einer neuen organischen Säure ab.

Da der auf diese Art erhaltene braune Niederschlag augenscheinlich mit Quecksilberjodid vermischt ist, so versuchte ich, auf die Löslichkeit des Quecksilberchlorids gestützt, das Jodkalium mit Chlorkalium zu ersetzen, indem ich hoffte, dadurch eine mehr deutliche Reaction zu erhalten. Es stellte sich auch wirklich heraus, dass die Bildung der neuen Säure eben so gut vor sich geht, wenn man Chlorkalium oder Chlornatrium dabei anwendet. Ich zog ersteres vor, da das Natronsalz der Säure sehr leicht in kaltem Wasser löslich ist und deshalb nicht so leicht rein erhalten werden kann, als das Kalisalz.

Die Reaction geht folgendermassen vor sich: eine beinahe gesättigte Chlorkaliumlösung wird bis zum Kochen erhitzt, und nun allmählich und in kleinen Portionen Knallquecksilber zugesetzt, indem dabei beständig umge-

ührt wird; auf diese Weise fügte ich auf einen Theil 'hlorkalium 2 Theile nasses Knallquecksilber hinzu. Es st dabei nicht durchaus nothwendig, dass die Flüssigkeit tark koche; wenn das Ganze sich hellgelb färbt, wenn erner auf dem Boden der Schale kein Knallquecksilber nehr zurückbleibt, so ist die Reaction als beendigt zu be- rachten.

Die gelbe Farbe der Flüssigkeit rührt von einem sich larin bildenden, leicht absetzenden Niederschlage her, zu dessen Trennung ein erwärmtes Filtrum angewendet werden muss, da die Flüssigkeit während des Abkühlens sehr leicht, in Folge der Ausscheidung des Hauptproduktes, eines käseartigen, in kaltem Wasser schwer löslichen Körpers, erstarrt. Der Niederschlag auf dem Filtrum wird mit heissem Wasser gewaschen; beim Einengen der Waschwässer, so wie der Mutterlauge, welche von dem beim Erkalten ausgeschiedenen käseartigen Körper abgegossen worden ist, wird eine neue Menge davon erhalten. Bei der zweiten und dritten Abkühlung wird der käseartige Körper, mit einer kleinen Menge des gelben Niederschlages 'ermischt, erhalten, und kann alsdann durch Auflösen in ochendem Wasser gereinigt werden. Zuletzt bleibt eine Mutterlauge, welche einen Ueberschuss von Chlorkalium, nit einer bedeutenden Menge von Quecksilberchlorid nthält.

Das Hauptprodukt dieser Reaction, der käseartige Körper, enthält das bereits oben erwähnte Kalisalz in Verbindung mit Quecksilberoxyd*). Wenn man ihn mit Wasser ibergiesst und durch dieses Gemenge Schwefelwasserstoff eitet, so scheidet sich in der That Schwefelquecksilber ugleich mit den Krystallen des Kalisalzes ab; um dieses etztere zu gewinnen, muss die ganze Flüssigkeit erhitzt ınd nach dem Filtriren durch ein erwärmtes Filtrum der Krystallisation überlassen werden. Beim Erkalten setzen sich dann glänzende, farblose Krystalle ab, von denen man

*) Seine Analyse habe ich nicht ausführen können, weil es mir, seiner leichten Zersetzbarkeit wegen, nicht gelungen ist, ihn zu diesem Behufe in hinreichend reinem Zustande zu erhalten.

beim Abdampfen und nochmaligen Abkühlen der Mutterlauge wieder eine neue Menge erhält. Auf diese Weise erhielt ich aus 150 Grm. Knallquecksilber über 20 Grm. des Kalisalzes.

Der käseartige Körper kann geradeswegs durch Erhitzung einer Lösung des Kalisalzes mit Quecksilberoxyd, besonders dem gelben, und Filtriren der heissen Lösung erhalten werden. Es ist bemerkenswerth, dass in diesem käseartigen Körper das Quecksilber sich in einem besonderen Zustande befindet, da es selbst beim Kochen mit Kupfer durch dasselbe nicht abgeschieden wird und ferner sowohl Aetzkali, als auch Jodkalium, ihre gewöhnliche Einwirkung auf Quecksilbersalze hier nicht äussern.

Wenn man, um das Kalisalz der neuen Säure zu erhalten, statt Chlorkalium Jodkalium anwendet, so wird der käseartige Körper nicht erzeugt; ausserdem unterscheidet sich die Einwirkung des Chlorkaliums noch dadurch, dass beim Abdampfen der vom Niederschlage abgegossenen Flüssigkeit keine Ammoniakentwicklung bemerkbar wird und auf Zusatz einer Säure kein Brausen entsteht. Da nun aber die Menge der erhaltenen Säure in beiden Fällen gleich ist, so muss die Entwicklung von Kohlensäure und von Ammoniak, bei Anwendung von Jodkalium, einer Zersetzung des braunen Niederschlags zugeschrieben werden, welcher somit Kohlenstoff und Stickstoff enthalten müsste. Der Niederschlag, welcher bei der Einwirkung von Jodkalium erhalten wird, enthält wirklich diese Elemente, und aller Wahrscheinlichkeit nach unterscheidet sich der gelbe Niederschlag vom braunen nur dadurch, dass er anstatt Jod Chlor enthält.

Das mittelst der beschriebenen Reaction erhaltene organische Kalisalz hat folgende Eigenschaften. Es löst sich in 10 Theilen kalten und in einer bei Weitem geringeren Menge kochenden Wassers; bei schneller Abkühlung einer heissgesättigten Lösung erstarrt dieselbe in Folge von Bildung sehr kleiner, seidenartiger Nadeln, bei gelinder Verdampfung aber wird das Salz in grossen, sehr regelmässigen Krystallen erhalten. In Weingeist und Aether ist das Salz unlöslich; beim Erhitzen bis auf 225° C. ist

es unveränderlich, bei stärkerer Hitze aber entwickelt sich viel Cyanwasserstoffsäure, wobei die Masse zuerst schmilzt, alsdann sich schwärzt und endlich mit rother Feuererscheinung verpufft. Bei allmählicher Zersetzung durch nach und nach bis zum Rothglühen gesteigerte Hitze in einem bedeckten Tiegel, wird aus dem Salze rein weisses, cyansaures Kali mit einer Beimischung von Cyankalium erhalten.

Eine Auflösung des Kalisalzes, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, erzeugt ein Silbersalz in Form eines dicken krystallinischen Niederschlages, welcher in kochendem Wasser löslich ist und beim Erkalten in schönen, weissen, seidenglänzenden, zu Bündeln gruppirten Nadeln krystallisirt.

Dieses Salz wird vom Lichte nicht geschwärzt, auch verändert es sich nicht, wenn es bis 150° C. erhitzt wird; bei höherer Temperatur aber verpufft es ohne Knall unter Blausäureentwicklung.

Da die nachfolgenden Resultate der Analysen der Säure und ihrer Salze auf die Isomerie, oder besser gesagt, auf die Metamerie der Säure mit der Cyanursäure hindeuten, so schlage ich für sie den Namen *Isocyanursäure* vor.

I. 1,2435 Grm. des Silbersalzes gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,7 Grm. Kohlensäure und 0,1105 Grm. Wasser.

II. 1,3748 Grm. gaben 0,7505 Grm. Kohlensäure und 0,122 Grm. Wasser.

III. 1,5375 Grm. gaben 0,848 Grm. Kohlensäure und 0,125 Grm. Wasser.

Ferner gaben 1,2205 Grm. beim Verbrennen mit Kupferoxyd 187 C. C. Stickstoff bei 12° C. und bei 752,2 Mm. Barometerhöhe gemessen.

Endlich gaben 0,9015 Grm. Silbersalz, mit Salzsäure behandelt, 0,5455 Grm. Chlorsilber, was 45,54 p. C. Silber ausmacht. Bei einer zweiten Analyse wurden 45,32 p. C. erhalten.

Diese Resultate auf **100** Theile berechnet geben:

	Berechn.	Gefunden. I.	II.	III.
C_6	15,25	15,35	14,88	15,05
N_3	17,79	17,93		
H_2	0,84	0,98	0,98	0,89
O_6	20,36	—		
Ag	45,76	45,54	45,32	

Beim Abscheiden des Silbers mittelst Schwefelwasserstoff oder schwacher Salzsäure erhält man die Säure selbst, deren Eigenschaften folgende sind. Sie ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich; die wässrige Lösung reagirt sauer und besitzt einen angenehmen Geschmack; beim Abdampfen wird sie syrupdick und erstarrt nachher zu einer undeutlich krystallinischen Masse. An der Luft ist die Säure unveränderlich; aus einer gesättigten weingeistigen Auflösung scheidet sie sich nach einigen Tagen in Form kleiner farbloser Prismen ab.

Die Säure enthält kein Krystallwasser; beim Erhitzen bis auf + 145° C. zersetzt sie sich ähnlich ihren Salzen. Die kohlensauren Salze zersetzt sie unter Brausen; ihre concentrirte Auflösung hat die Eigenschaft, Nadelholz intensiv rosaroth zu färben.

0,475 Grm. der Säure gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 132 C. C. Stickstoff bei 757,8 Barometerstand und bei 12° C. gemessen.

	Berechnet.	Gefunden.
C_6	27,90	28,16
N_3	32,55	32,66
H_3	2,32	2,44
O_6	37,21	

Das Natronsalz der Säure ist bedeutend leichter in Wasser löslich als das Kalisalz, und ist auch löslich in Weingeist; beim allmählichen Abdampfen der wässrigen Lösung krystallisirt es in langen Prismen.

Das Ammoniumsalz ist mit dem Kalisalze isomorph und ihm sehr ähnlich, doch in kaltem Wasser etwas löslicher; beim Erkalten der heissen Lösung krystallisirt es *in feinen,* äusserst glänzenden Nadeln.

Beim Erhitzen bis auf 150° C. verändert es sich nicht; über diese Temperatur erhitzt verpufft es ähnlich den übrigen Salzen der Isocyanursäure.

0,3945 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,354 Grm. Kohlensäure und 0,144 Grm. Wasser.

0,492 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 157 C. C. Stickstoff bei 758 Mm. Barometerstand und bei 12° C. gemessen.

	Berechnet.	Gefunden.
C_6	24,65	24,57
H_6	4,10	4,05
N_4	38,35	37,80
O_6	32,88	

Das Kalisalz enthält, ähnlich dem Silber- und Ammoniumsalze, 1 Aequivalent Metall. Zur Bestimmung desselben wurden 2,001 Grm. des Kalisalzes durch vorsichtiges Erwärmen zerlegt; die bei Rothglühhitze erhaltene Masse war vollkommen weiss und wog 0,890 Grm. Da hierbei, wie schon angeführt, cyansaures Kali entsteht, so müsste man, angenommen, dass alles Kalium als solches Salz erhalten wird, 0,97 Grm. bekommen; es wurden aber 0,08 Grm. weniger erhalten und diesen Verlust schreibe ich der Desoxydation eines Theiles des cyansauren Kalis zu. Die geglühte Masse, vorsichtig mit Salzsäure übergossen, alsdann abgedampft und geglüht, um den gebildeten Salmiak zu entfernen, gab 0,873 Grm. Chlorkalium, oder auf 100 Theile des Salzes 22,67 p. C. Kalium; nach der Formel $C_6N_3H_2KO_6$ müsste die Menge des Kaliums 23,35 p. C. betragen.

0,754 Grm. des Kalisalzes, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 166 C. C. Stickstoff bei 17° C. und bei 758,8 Mm. Barometerstand gemessen, was 25,20 p. C. beträgt. Der Theorie nach müssten es 25,14 p. C. sein.

Eine concentrirte Auflösung des Ammoniumsalzes der Isocyanursäure mit einer ebenfalls concentrirten Chlorbariumlösung vermischt, erzeugt beim Erkalten ein Barytsalz dieser Säure, in kleinen Prismen.

Die Isocyanursäure und ihre Salze werden von neutralem essigsauren Bleioxyd nicht gefällt; dies geschieht

ebenfalls nicht mit Kadmiumlösung. Basisch essigsaures Bleioxyd hingegen erzeugt sofort einen Niederschlag. Die Salze von Quecksilberoxydul und Oxyd fällen diese Säure nicht; Quecksilberoxyd löst sich beim Erhitzen mit einer Auflösung der Säure darin auf und nach dem Erkalten scheidet sich eine Masse ab, welche dem obenerwähnten käseartigen Körper ähnelt.

Das am meisten charaktsristische Salz für die Isocyanursäure ist das Cuprammoniumsalz. Um es darzustellen, wird eine Auflösung von Isocyanursäure mit einer Lösung von einem Kupfersalze in überschüssigem Ammoniak vermischt und bis zum Kochen erhitzt. Es scheiden sich dann nach dem Abkühlen prachtvolle, glänzende, dunkelblaue Prismen ab, welche an der Luft und sogar beim Erhitzen bis auf 150° C. unveränderlich sind, bei höherer Temperatur aber unter Verpuffung sich zersetzen. Dieses Salz ist beinahe unlöslich in Wasser und sehr schwer löslich in Ammoniak, so dass äusserst geringe Mengen von Isocyanursäure in Form dieses Salzes abgeschieden werden können.

Die Cyanursäure giebt, wie bekannt, unter denselben Verhältnissen ein ähnliches Salz, jedoch von anderer Farbe.

Die Bestimmungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff im Cuprammoniumsalze, durch Verbrennen mit Kupferoxyd, konnten leider nicht ausgeführt werden, weil beim Vermischen schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniakentwicklung vor sich geht.

0,622 Grm. Cuprammoniumsalz gaben nach vorsichtigem Erwärmen und Oxydation mittelst Salpetersäure 0,127 Grm. Kupferoxyd, was 0,101 Grm. metallischem Kupfer, oder auf 100 Theile 16,23 p. C. entspricht. Diesem Resultate entspricht sehr nahe die Formel

$$C_6N_3H_2(NH_3Cu)O_6NH_3,$$

d. h. eine Verbindung des Cuprammoniumsalzes mit Ammoniak. Dieser Formel entsprechend, ist der Procentgehalt des Kupfers wirklich 16,32 p. C.

Die Isocyanursäure verbindet sich mit Harnstoff und *Anilin; es* entstehen in beiden Fällen krystallinische

Körper. — Das in Wasser und Weingeist lösliche Anilinsalz wird erhalten, wenn weingeistige Lösungen der Säure und des Anilins mit einander vermischt werden, wobei sehr feine, verworrene Krystalle entstehen.

Um den Aether der Isocyanursänre zu erhalten, nahm ich das Kalisalz derselben, übergoss es mit Weingeist und leitete einen Strom von salzsaurem Gase hindurch. Je nach der Einwirkung der Salzsäure verändert sich das Ansehen des isocyanursauren Kalis und es bildet sich Chlorkalium. Sobald die ganze Menge des Kalisalzes zersetzt ist, muss augenblicklich mit dem Einleiten von salzsaurem Gase aufgehört werden, weil ein Ueberschuss des letzteren den Aether zersetzt, indem dabei ein fester krystallinischer Körper gebildet wird. Nachdem der überschüssige Weingeist und das Chloräthyl von der erhaltenen Flüssigkeit abdestillirt und eine zur Lösung des Chlorkaliums hinreichende Menge Wasser zugesetzt worden ist, scheidet sich eine Flüssigkeit von angenehm gewürzhaftem Geruch ab; ein anderer Theil derselben bleibt in Auflösung und kann durch Schütteln derselben mit Aether gewonnen werden.

Obwohl ich aus Mangel an Material keine Analyse des auf diese Weise erhaltenen Körpers machen konnte, so unterliegt es doch kaum einem Zweifel, dass derselbe wirklich der Aether der Isocyanursäure ist, denn eine weingeistige Lösung von Aetzkali zersetzt ihn schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von isocyanursaurem Kali.

Dieser Aether kann ohne Zersetzung nicht destillirt werden. Beim Vermischen der weingeistigen Auflösung desselben mit Anilin scheiden sich, nach Verlauf einiger Tage, farblose, prismatische, seidenglänzende Krystalle ab, welche bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich sind, beim Erwärmen bis auf 100° C. aber schmelzen und sich bräunen. Es ist sehr möglich, dass der auf diese Weise erhaltene Körper das Anilid der Isocyanursäure ist.

Aus Mangel einer genügenden Menge von Isocyanursäure konnte ich dieselbe nicht vollständig genug unter-

suchen und ich muss mich daher einstweilen darauf beschränken, hier noch einige ihrer Eigenschaften anzuführen.

Die Isocyanursäure und ihre Salze verpuffen beim Erhitzen; starke Schwefelsäure zersetzt sie ohne Schwärzung, es bildet sich dabei in der Flüssigkeit Ammoniak und es entwickelt sich ein Gas, bestehend aus Kohlensäure und Kohlenoxyd. Schwache Salzsäure äussert fast keine Einwirkung auf die Salze der Isocyanursäure; starke Salzsäure aber zersetzt sie unter Bildung von Ammoniak und Entwicklung von Kohlensäure. Nach dem Sättigen der überschüssigen Salzsäure wird in der Flüssigkeit durch Kalk- oder Barytsalze ein weisser Niederschlag gebildet; war aber die Einwirkung der Salzsäure lange andauernd gewesen und die Flüssigkeit nachher bis zur Trockne verdampft worden, so entsteht dieser Niederschlag nicht.

Aetzbaryt zersetzt beim Erhitzen die Isocyanursäure und ihre Salze unter Entwicklung von Ammoniak und unter Bildung eines weissen Niederschlages. Dieser Niederschlag enthält kohlensauren Baryt, da er in Säuren (Salz- und Salpetersäure) unter Kohlensäureentwicklung sich auflöst. Nach dem Neutralisiren der hierbei überschüssig angewandten Säure durch Ammoniak setzt sich ein Niederschlag ab, der wahrscheinlich derselbe ist, welcher in der, mittelst Salzsäure zersetzten Isocyanursäure durch eine Auflösung eines Barytsalzes erhalten wird.

Beim Erwärmen von Aetzkali mit Isocyanursäure und ihrer Salze entwickelt sich viel Ammoniak; in der Flüssigkeit bildet sich kohlensaures Kali, und nach der Neutralisation mit einer Säure entsteht weder von Chlorcalcium noch von salpetersaurem Silber ein Niederschlag.

Der obenerwähnte durch Kalk- und Barytsalze entstandene Niederschlag enthält Stickstoff, denn er entwickelt, mit Aetzkali erhitzt, Ammoniak.

Salpetrige Säure, durch eine Auflösung von Isocyanursäure geleitet, zersetzt dieselbe unter heftiger Gasentwicklung (CO_2 und N?); nach Beendigung dieser Einwirkung bleibt in der Lösung eine Säure, welche auf Zusatz

von salpetersaurem Silber ein unlösliches, stickstoffhaltiges Salz erzeugt. Die Salze von Kalk fällen diese Säure nicht.

Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium ($H_2S_2NH_3$) und Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium (KHS_2) wirken selbst beim Kochen nicht auf die Isocyanursäure.

Beim Erhitzen von essigsaurem Eisenoxydul mit den Salzen der Isocyanursäure, scheiden sich prächtige, hellgrüne Krystalle von isocyanursaurem Eisenoxydul, ohne alle andere Zersetzung, aus.

Die Beständigkeit der Isocyanursäure in Bezug auf diese letzteren Reagentien spricht, abgesehen von ihrer Verpuffung, gegen die Ansicht Gerhardt's, dass die Knallsäure die Gruppe NO_4 enthält; denn es ist nicht zulässig, dass die Isocyanursäure, indem sie sich aus dem Knallquecksilber in Folge einer so schwachen Reaction bildet, eine ganz andere Gruppirung von Elementen darstellen könnte.

Eine schwach erwärmte, mit Salpetersäure angesäuerte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd löst bei gelinder Erwärmung sehr viel Knallsilber auf, und bei fortgesetzter Erwärmung beginnt eine stürmische Entwickelung von Gas, welches aus einem Gemisch von Kohlensäure und Stickstoff besteht; gleichzeitig bildet sich ein gelber Niederschlag, der durch Ammoniak geschwärzt wird, und aus welchem man beim Abscheiden des Quecksilbers mittelst Schwefelwasserstoff ein Gemenge zweier Säuren erhält. Die Flüssigkeit, aus welcher der gelbe Niederschlag entstand, enthält nach beendigter Operation sehr viel salpetersaures Quecksilberoxydul.

Um die beiden so erhaltenen Säuren von einander zu trennen, sättigte ich sie mit Ammoniak, verdampfte die Flüssigkeit zur Trockne und behandelte die Masse mit absolutem Weingeist; das dabei Ungelöste und aus Wasser Umkrystallisirte erzeugte mit Kalk- und Barytsalzen einen stickstoffhaltigen Niederschlag, und mit Silbersalzen ein äusserst explosives Salz. Das im Alkohol Gelöste dagegen fällt die Kalksalze nicht und erzeugt mit salpetersaurem

Silber ein verpuffendes Salz, welches ebenfalls Stickstoff enthält.

Eine Analyse der Ammoniaksalze dieser beiden Säuren konnte ich nicht vornehmen, weil beim Vermischen derselben mit Kupferoxyd sich Ammoniak entwickelte.

So viel aus dem äussern Ansehen zu urtheilen war, sind die Säuren, welche bei der Einwirkung von salpetersaurem Quecksilberoxyd auf das Knallquecksilber erhalten wurden, dieselben, von denen die eine, bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Isocyanursäure, und die andere bei Einwirkung der Salzsäure und der Alkalien auf die Isocyanursäure entstanden. Das salpetersaure Quecksilberoxyd, indem es in Oxydulsalz verwandelt wird, bringt meines Erachtens auf das Knallquecksilber dieselbe Wirkung hervor, welche salpetrige Säure ausüben würde; nur geht hier die Einwirkung besser und leichter vor sich, weil das Knallquecksilber in aufgelöstem Zustande sich befindet.

Der gelbe Niederschlag, welcher bei Einwirkung des Chlorkaliums auf Knallquecksilber erhalten wird, besitzt folgende Eigenschaften: Er hat durchaus nichts Krystallinisches, ist in Wasser unlöslich und zersetzt sich beim Erhitzen ohne Verpuffung; dabei scheidet sich zuerst Wasser ab, alsdann sublimirt kohlensaures Ammoniak und zuletzt, bei stärkerer Hitze, erhält man ein Sublimat von Quecksilberchlorür und etwas metallischem Quecksilber.

Diese Zersetzung zeigt, dass der gelbe, bei 100° C. getrocknete Niederschlag aus C, N, Cl, Hg, O und H besteht.

Beim Erhitzen mit starker Kalilauge entwickelt derselbe kein Ammoniak, und selbst beim Kochen damit verändert sich seine Farbe nicht; dagegen wird beim Erhitzen mit Schwefelkalium aus diesem Niederschlage leicht Ammoniak abgeschieden.

Eine mit gleichen Theilen Wasser verdünnte Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf ihn ein; beim Erwärmen entwickelt sich etwas Kohlensäure

(10 Grm. des Niederschlages gaben auf diese Weise beinahe 75 C. C. Kohlensäure) und in der Flüssigkeit bleibt nach beendeter Operation Ammoniak mit etwas Quecksilberoxydulsalz, denn Aetzkali erzeugt einen grauen Niederschlag und es entwickelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr viel Ammoniak.

Starke Salzsäure löst den gelben Niederschlag bis auf einen geringen Röckstand von Quecksilberchlorür auf; die filtrirte Flüssigkeit, mit Aetzkali versetzt, entwickelt kein Ammoniak. Sie erstarrt beim Erkalten zu einer Masse, in Folge darin sich bildender. seidenglänzender, langer, in Wasser und Alkohol leicht löslicher Nadeln. Diese sind zweifach saures Alembrothsalz, zusammengesetzt nach der Formel:

$$2ClHg + ClNH_4 + HO.$$

Wenn in eine Lösung des erhaltenen Salzes ein Strom von Schwefelwasserstoff geleitet und der sich bildende Salmiak mittelst Platinchlorid bestimmt wird, so erhält man, nach dem Glühen auf 1,6475 Grm. des angewandten Körpers 0,445 Grm. Platin.

Bei einer zweiten Analyse wurden aus 1,925 Grm. des Salzes, nach dem Glühen mit Aetzkalk, 1,138 Grm. metallischen Quecksilbers erhalten, oder in Procenten:

Stickstoff	3,81
Quecksilber	59,11

Der obigen Formel für das Alembrothsalz nach müssten erhalten werden:

Stickstoff	4,17
Quecksilber	59,70

Zugleich mit dem Alembrothsalz krystallisirt auf dem Boden des Gefässes Quecksilberchlorid.

Beim Zersetzen des gelben Niederschlages mittelst Schwefelwasserstoff scheidet sich Schwefelquecksilber aus und es bleibt eine saure Flüssigkeit zurück, aus welcher beim Abdampfen Salmiak krystallisirt*).

---

*) Der auf diese Art erhaltene Salmiak ist nicht vollkommen rein, da absoluter Weingeist daraus eine geringe Menge einer orga-

Beim Erwärmen mit Jodkaliumlösung wird der gelbe Niederschlag braun; es entwickelt sich Ammoniak, ein Theil Quecksilber geht in die Lösung über und die Flüssigkeit enthält kohlensaures Kali.

Ein Ueberschuss von Chlorkalium verhält sich dem Jodkalium ähnlich, doch schwächer: da nun aber zur Bildung der Isocyanursäure ein Ueberschuss von Chlorkalium erforderlich ist, so kann dieser Umstand nicht ohne Einfluss auf die Bestimmtheit der Zusammensetzung des gelben Niederschlags sein. Ausserdem aber geht die nicht vollständige Gleichartigkeit dieses Körpers aus folgenden Thatsachen hervor. Wenn der gelbe Niederschlag auch noch so sorgfältig und anhaltend mit kochendem Wasser gewaschen wird, so bleibt doch bei der nachherigen Sublimation desselben immer etwas Chlorkalium zurück. Beim Auflösen des gelben Niederschlages in Salzsäure bleibt etwas Quecksilberchlorür zurück, und der Salmiak, welcher bei Zersetzung des gelben Niederschlages mittelst Schwefelwasserstoff erhalten wird, enthält eine Beimischung einer organischen Säure.

Alles dies zusammenfassend, so wie den grossen Gehalt an Quesksilber im Vergleich zu den übrigen Elementen im gelben Niederschlage berücksichtigend, glaube ich nicht annehmen zu können, dass aus den nachstehenden Resultaten der Analyse eine genaue Formel dafür entnommen werden kann.

1,4912 Grm. des gelben Niederschlages gaben beim Glühen mit Aetzkalk 1,2335 Grm. metallischen Quecksilbers. Die geglühte Masse, mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd behandelt, gab 0,543 Grm. Chlorsilber, was, auf 100 Theile des Körpers berechnet, für das Chlor 9 p. C. und für das Quecksilber 82,71 p. C. beträgt.

Bei einer zweiten Analyse erhielt ich von 1,734 Grm. des Körpers 0,65 Grm. Chlorsilber, welches, als Chlor berechnet, 9,22 p. C. ausmacht.

---

nischen Säure aufnimmt, welche mit salpetersaurer Silberlösung einen weissen Niederschlag giebt; beim Glühen dieses Niederschlags zersetzt er sich ruhig und hinterlässt Chlorsilber.

Bei noch drei anderen Quecksilberbestimmungen, zu deren jeder Niederschläge von verschiedenen Bereitungen angewendet wurden, erhielt ich: 82,44 p. C., 81,54 p. C. und 83,62 p. C.

Es gaben ferner 1,401 Grm. des gelben Niederschlages beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,103 Grm. Kohlensäure, und endlich wurden von 2,141 Grm. beim Verbrennen mit Kupferoxyd 58 C. C. Stickstoff, bei 15° C. und bei 758,9 Mm. Barometerstand gemessen, erhalten.

Diese Resultate, in Procenten berechnet, geben:

C 2 p. C.
N 3,1 „
Cl 9,22 — 9 p. C.
Hg 82,71 — 82,44 — 81,54 — 83,62.

Da die einfachste Formel für die Isocyanursäure

$$C_6N_3H_3O_6$$

ist, so muss zur Erläuterung ihrer Bildung aus Knallquecksilber ($C_4N_2Hg_2O_4$) die Formel des letzteren verdoppelt werden, oder man muss annehmen, als wirkten bei der Reaction zwei Aequivalente desselben. Da ausser dem isocyanursauren Kali kein anderes organisches Produkt in der Mutterlauge enthalten ist, so ist es klar, dass der gelbe Niederschlag die Reste des Kohlenstoffs und des Stickstoffs enthalten muss, welche nicht mit in die Isocyanursäure eingegangen sind, und zwar genau im Verhältniss der Aequivalente zu einander wie 2 : 1. Nimmt man die oben angeführte Bestimmung des Stickstoffs (3,1 p. C.) im Vergleich mit der Bestimmung des Kohlenstoffs im gelben Niederschlage als genauer an, und berechnet man nach ersterem die Menge des letzteren dem obigen Verhältnisse der Aequivalente zu einander gemäss, so erhält man für den Kohlenstoff 2,65 p. C.; die Analyse gab 2 p. C.

Nach der Einwirkung der Säuren, Alkalien und des Schwefelwasserstoffs auf den gelben Niederschlag zu urtheilen, befindet sich der Stickstoff und das Quecksilber darin in demselben Zustande, wie in den sogenannten Quecksilberamid-Verbindungen; der gelbe Niederschlag ist seinen Eigenschaften nach ganz besonders nahe der Ver-

bindung: Quecksilberoxyd-Chlor- und Amid-Quecksilber $ClHg, 2HgO, NH_2Hg$, welche sich bei gegenseitiger Einwirkung von $ClHg, 3HgO$ und NH_3 bildet.

Angenommen, dass die Knallsäure in Isocyanursäure und Cyansäure zerfällt, so kann man die Bildung des gelben Niederschlages erklären aus der gegenseitigen Einwirkung des während der Reaction sich bildenden Chlorquecksilbers, Quecksilberoxyds*) und der Elemente der Cyansäure, bei Gegenwart von Wasser, oder, was dasselbe ist, des sauren, kohlensauren Ammoniaks ($C_2O_6NH_4, H$).

Aus Knallsilber gelang es mir nicht, Isocyanursäure durch Einwirkung von überschüssigem Jodkalium oder Chlorkalium zu erhalten; die eine Hälfte des Metalls scheidet sich sofort aus, während dfe andere in Lösung bleibt, und sogar nach lange anhaltendem Kochen der Flüssigkeit scheidet sich dennoch nichts anderes als ein knallsaures Doppelsalz aus,

Wenn man dieses Doppelsalz von Knallsilber und Kali mit Einfach-Schwefelkalium vorsichtig behandelt, so scheidet sich bekanntlich Schwefelsilber ab und es bleibt in der Lösung, wie man annimmt, knallsaures Kali. Diese Annahme gründet sich darauf, dass die Salze von Silber und Quecksilber, obiger Flüssigkeit hinzugefügt, stark verpuffende Niederschläge erzeugen. Indem ich eine solche Lösung bereitete und dieselbe nachher zur Trockne verdunstete, erhielt ich keine Spur von isocyanursaurem Kali. —

Da die Isocyanursäure den grössten Theil der organischen Gruppe der Knallsäure enthält und sich von der Cyanursäure wesentlich unterscheidet, so muss das Studium derselben doch endlich zur Lösung einer Frage führen, welche die Aufstellung so vieler Theorien über die Zusammensetzung der knallsauren Verbindungen und ihre Untersehiede von den mit ihnen isomeren cyansauren und cyanursauren zur Folge hatte.

---

*) Die Bildung des käseartigen Körpers deutet darauf hin, dass während der Zersetzung des Knallquecksilbers ein Theil des Quecksilbers als Quecksilberoxyd in der Reaction vorkommt.

In Betreff der Frage: „in welchem Zustande sich die Metalle in den knallsauren Verbindungen befinden", — zeigt das Knallquecksilber einen gewissen Unterschied vom Knallsilber, der wahrscheinlich von den Eigenschaften der Metalle selbst abhängt; im Knallsilber nämlich scheidet sich die eine Hälfte des Metalls streng ab, im Knallquecksilber geschieht dieses nicht. Im Knallsilber befindet sich überhaupt die ganze Hälfte des Silbers im gewöhnlichen salzartigen, die andere aber in einem gebundenen Zustande; im Knallquecksilber hingegen befinden sich beipe Aequivalente Quecksilber im gebundenen Zustande, was aus der Einwirkung des Aetzkalis und des Jodkaliums auf das Knallquecksilber hervorgeht. Diese Einwirkungen sind ganz und gar verschieden von der gewöhnlichen Reaction auf Quecksilbersalze.

Eine Lösung von Aetzkali, selbst eine sehr concentrirte, bleibt ohne alle Einwirkung auf Knallquecksilber bei gewöhnlicher Temperatur; wenn aber die Kalilösung erwärmt wird und man alsdann in kleinen Portionen Knallquecksilber einträgt, so entsteht jedes Mal eine äusserst heftige Reaction; die Flüssigkeit erwärmt sich dabei in solchem Grade, dass sie stark aufkocht, und es bildet sich dabei ein olivengrüner Niederschlag, in der Flüssigkeit aber cyansaures Kali. Während dieser Reaction selbst findet keine Ammoniakentwicklung statt, wenn aber nach beendeter Operation der Ueberschuss von Kali mit einer Säure gesättigt wird, so enthält die Flüssigkeit eine grosse Menge von einem Ammoniaksalz. Ein Theil des Stickstoffs ist im Niederschlage enthalten, weil beim Auflösen des letzteren in Salzsäure ausser Quecksilberchlorür noch Alembrothsalz ($2ClHg + ClNH_4 + HO$) entsteht, welches beim Verdampfen herauskrystallisirt.

Der olivrngrüne Niederschlag wurde früher für Quecksilberoxydul gehalten und aus diesem einzigen Grunde hielten Einige das Knallquecksilber für ein Oxydulsalz. Die Löslichkeit des Knallquecksilbers in Salzsäure und die Vergleichung seiner Elementarzusammensetzung mit der des Knallsilbers zeigen aber deutlich, dass dieses nicht der Fall ist.

Nach meiner Ansicht steht die Knallsäure ihrer Natur nach viel näher den Amiden, als den Säuren, und die Metalle in den knallsauren Verbindungen befinden sich nicht im Salzzustande, sondern vertreten den Wasserstoff im Ammoniak eben so, wie dies z. B. in der Plantamour'schen Verbindung NHg_3 der Fall ist.

Das an und für sich schon bedeutende Explosionsvermögen solcher Verbindungen kann in den knallsauren Verbindungen durch die leichte Zersetzbarkeit der organischen Gruppe und die dabei sich entwickelnde hohe Temperatur noch mehr gesteigert werden.

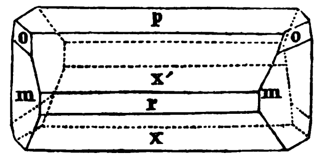
Anhang.

Ueber die Krystallform der Alkalisalze der Isocyanursäure.

Nach den Messungen des Herrn A. Gadolin gehören die Krystalle des Kali- und des Ammoniaksalzes zum monoklinoëdrischen Systeme. Beide Salze sind unter sich isomorph, wie aus folgenden Axenverhältnissen zu ersehen ist. Die Klinodiagonale als Einheit angenommen, lassen sich aus den weiter unten angeführten Winkelmessungen folgende Werthe berechnen:

	Kalisalz.	Ammoniaksalz.
für die Hauptaxe	1,2314	1,2925
„ „ Orthodiagonale	0,5336	0,5357
„ „ Neigung der Hauptaxe zur Klinodiagonale	83°18′	81°4′

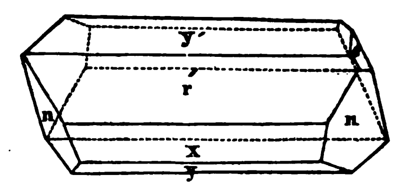
Die in den beiden Salzen vorkommenden Formen sind aber meistens verschieden. Das Kalisalz zeigt gewöhnlich die Combination



oP(p), P∞(x), —P∞(x′), ∞P(m), ∞P∞(r), —2P(o).

Von diesen Formen kommen *r* nicht immer, *o* aber *noch seltener*, und beide gewöhnlich nicht mit ihrer vollen

Flächenzahl vor. Das Ammoniaksalz krystallisirt dagegen in der Combination:



$\infty P\infty(r), P\infty(x), \frac{2}{3}P(n), \frac{1}{3}P\infty(y) - \frac{1}{3}P\infty(y'), (\frac{2}{3}P\infty)(s).$

Die Flächen *y* sind nicht immer und *s* noch seltener und unvollständig vorhanden. In der Zeichnung ist nur eine der Flächen *s* abgebildet, wie sie gewöhnlich auch nur einzeln vorkommt. Beiden Salzen sind folglich nur 2 Formen *r* und *x* gemein, und die Isomorphie ist von krystallographischer Seite her eine ähnliche, wie z. B. zwischen Augit und Hornblende.

Die Krystalle des Kalisalzes sind sehr vollkommen spaltbar, parallel dem basischen Pinakoid oP(p); im Ammoniaksalze war eine Spaltbarkeit, vielleicht wegen der Kleinheit der untersuchten Krystalle, nicht zu entdecken.

Gewöhnlich sind die Krystalle der Orthodiagonale parallel bedeutend verlängert, wodurch sie einen prismatischen Habitus erhalten. Zum Vergleich der gemessenen Winkel mit den aus obigen Axenverhältnissen berechneten, dient folgende Zusammenstellung:

Für das Kalisalz.

Winkel.	Berechn.	Gemessen.
mm	(56°30′)	56°15′, 10′, 21′, 17′, 22′, 37′.
pm	(86°50′)	86°23′, 59′, 36′, 46′, 55′, 56′, 87°7′, 20′, 5′.
mr	61°45′	61°48′, 43′, 43′, 55′, 62°1.
mx	69°18′	69°14′, 14′, 22′, 10′.
mx′	67°36′	67°25′, 21′, 29′, 44′, 31′, 38′.
mo	10°50′	10°28′, 3′, 34′, 28′, 54′ (unsicher).
px	55°0′	55°8′, 19′, 54°58′, 32′, 34′.
px′	46°55′	47°4′, 15′, 18′, 29′.
pr	83°18′	83°29′, 31′, 19′, 28.

Für das Ammoniaksalz.

Winkel.	Berechnet.	Gemessen.
rx	40°58′50″	41°0.
ry	74°24′50″	74°0′ (unsicher).
ry′	59°19′10″	59°20′.
y′n	75°50′20″	75°50½′.
rn	69°19′10″	69°14′.
nn	74°46′40″	74°47′.
yn	55°12′10″	55°6′.
ys	118°59′10″	118°50′.
rs	94°44′40″	94°46′.

Die Krystalle des Kalisalzes haben, obwohl sie bisweilen mehre Linien lang sind, wegen der Unvollkommenheiten der Flächen bei der Messung weniger befriedigende Resultate gegeben. Die aus den besten Messungen entnommenen Werthe der Winkel, welche zur Berechnung der Axenverhältnisse gedient haben, sind in der Tabelle eingeklammert. Die bedeutend kleineren Krystalle des Ammoniaksalzes haben dagegen bei der Messung bedeutend besser unter sich übereinstimmende Werthe der Winkel gegeben, weswegen man sich mit einer viel geringeren Anzahl Messungen begnügen konnte. Alle Messungen sind mit einem gewöhnlichen Wollaston'schen Reflexionsgoniometer ausgeführt, bei dem man unter den günstigsten Umständen nicht für einen Messungsfehler von 5′ verantworten kann.

XLVI.

Oxydation der Fettsäure durch Salpetersäure.

Die Angaben Schlieper's, dass das einzige Oxydationsprodukt der Fettsäure durch Salpetersäure Brenzweinsäure sei, hat A. E. Arppe (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, 242)

näher geprüft und gefunden, dass dies nicht der Fall sei. Schon Carlet behauptete (s. ds. Journ. LX, p. 181), dass sich bei jener Oxydation Bernsteinsäure bilde und dies hat sich bestätigt.

Der Verf. stellte seine Versuche auf folgende Art an:

50 Grm. Fettsäure wurden mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. 8—10 Tage lang erhitzt, der Rückstand unter Zusatz von Wasser so lange abgedampft, bis die Salpetersäure grösstentheils entfernt ist und die Lösung zum Krystallisiren hingestellt Es schied sich eine körnige Krystallisation aus, welche durch Wiederauflösen in drei Anschüssen (1. 2. und 3.) umkrystallisirt erhalten wurde und die etwas gefärbte Mutterlauge von der ersten körnigen Krystallisation gab auch zwei Portionen Krystalle (4. und 5.). Jede der fünf Portionen wurde aus Alkohol umkrystallisirt und lieferte ein Produkt von denselben äussern Eigenschaften, aber verschiedenem Schmelzpunkt.

Die Antheile 1. 4. und 5. hatten nahezu gleichen Schmelzpunkt von etwa 130° und darüber, der Antheil 3. zwischen 175—180° und der Antheil 2. bei 140—165°.

Antheil 3. bestand zufolge einer Analyse aus reiner Bernsteinsäure. Antheile 1. 2. 4. 5. wurden in einem Sublimationskolben längere Zeit bei 170° erhalten und das Sublimat analysirt; es bestand, wie auch der Schmelzpunkt bestätigte, aus sublimirter Bernsteinsäure. Der Schmelzpunkt dieser ist nicht, wie d'Arcet angiebt, 145°, sondern höchstens 120°, vielleicht nur 115°.

Der geschmolzene Rückstand im Kolben wurde mit Wasser abgespült, darnach in heissem Wasser gelöst und lieferte eine Krystallmasse, die noch etwas Bernsteinsäure enthielt und darum noch einmal bei 170° behandelt wurde. Hierauf mit Thierkohle entfärbt und aus Alkohol krystallisirt, schied sich eine eigenthümliche Säure, welche der Verfasser

Oxypyrolsäure nennt, aus. Diese krystallisirt in farblosen durchsichtigen Blättern, bei Gegenwart von Bernsteinsäure in warzenartigen Gruppen. Sie löst sich in 42 Theilen Wasser von +20°, leichter in kochendem, sie schmilzt bei 130°, bräunt sich bei 150° und giebt, stärker

erhitzt, ein mehliges Sublimat und ein krystallinisch erstarrendes Destillat, die Dämpfe riechen ranzig, belästigen aber das Athmen nicht.

Die Analysen gaben folgende Zusammensetzung in 100 Theilen:

C	47,71	47,60	48,09	
H	6,63	6,87	6,73	6,83
O	45,66	45,53	45,18	

Daraus berechnet sich empirisch die Formel $C_7H_6O_5$, welche in 100 Th. verlangt:

C	47,73
H	6,82
O	45,45

Dieses scheint auch die rationelle Zusammensetzung der Säure zu sein, obwohl das Silbersalz 1,7 p. C. Silber mehr ausgab, als die Theorie erfordert.

Das Natronsalz krystallisirt in Nadeln, die bei 100° 23,72 p. C. Wasser verlieren, die Formel $\dot{N}aC_7H_5O_4$ verlangt 24,62 p. C.

Das Barytsalz ist nicht schwer in Wasser löslich und krystallisirbar.

Die neutralen oxypyrolsauren Salze geben in Lösung mit Eisenchlorid einen gelbrothen Niederschlag.

Beurtheilt man nach den mitgetheilten Thatsachen Schlieper's Angaben, so ergiebt sich, wie Schlieper zu seinen Schlüssen kommen konnte. Denn wenn die Oxydationsprodukte der Fettsäure aus 1 At. Bernsteinsäure und 1 At. Oxypyrolsäure bestehen, $C_4H_3O_4 + C_7H_6O_5 = C_{11}H_9O_9$, so hat dieses Gemenge ziemlich genau die procentige Zusammensetzung der Brenzweinsäure und das Silbersalz enthält 64,26 p. C. $\dot{A}g$ nach der Formel

$$\dot{A}g_2C_{11}H_7O_7,$$

während Schlieper 64,11 und 64,01 p. C. fand.

Die bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure von Laurent dargestellten Säuren, die Adipin-, Pimelin- und Lipinsäure, stehen jedenfalls in naher Beziehung zur Oxypyrolsäure. Die Lipinsäure halten einige *Chemiker* für identisch mit Brenzweinsäure. Dies ist aber

durchaus irrig. Vielmehr scheint die Lipinsäure nichts anders als eine mit den beiden andern Säuren etwas verunreinigte Bernsteinsäure zu sein, womit auch ihre Zusammensetzung gut übereinstimmt. Wenn dies durch Versuche nachgewiesen wird, dann ist die Frage, ob die Adipinsäure eine selbstständige Säure sei.

XLVII.

Ueber die bei der Gewinnung des Broms beobachtete flüchtige Bromverbindung.

Die Substanz von der Darstellung des Broms aus der Schönebecker Mutterlauge, welche M. Hermann früher (s. dies. Journ. LX, 284) für eine bestimmte Verbindung hielt, hat er nochmals untersucht und ist zu andern Ansichten gekommen (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, 211).

Da der Siedepunkt nicht constant zu erhalten war und die Substanz sich fortdauernd beim Kochen zersetzte, wurde sie einer Temperatur von -20^0 ausgesetzt. Die dabei ausgeschiedenen Krystallblätter wurden wiederholt geschmolzen und erstarrt, wodurch sie rein wurden. Ihr Schmelzpunkt ist -9^0, bei gewöhnlicher Temperatur bildet sie eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von süssem brennenden Geschmack, die sich an der Luft und bei jedesmaliger Destillation etwas roth färbt, durch Chlor in der Sonne in festen Chlorkohlenstoff zersetzt wird und folgende Zusammensetzung hat:

				Mittel.
C	4,623	4,88	4,9023	4,80
H	0,4802	0,4218	0,3994	0,43
Br	94,897	94,698	94,698	94,77

also nichts anderes als Bromoform C_2HBr_3 ist.

Die Zersetzung dieser Verbindung mit Kali ist abweichend von der gewöhnlichen Annahme, dass sie ameisensaures Kali liefere, und zwar verschieden je nachdem

Kali in fester Gestalt oder in Lösung angewendet wurde. Mit festem Kali zerfällt das Bromoform in Bromkalium, Wasser und Kohlenoxyd: C_2HBr_3 und $3\dot{K} = 3KBr, \dot{H}$ und $2\dot{C}$. Mit alkalischer Kalilösung aber bildet sich ein Gemenge von Gas, welches zu $^3/_4$ aus einem durch Schwefelsäure absorbirbaren brennbaren Gas, zu $^1/_4$ aus Kohlenoxydgas besteht. Ist die Lösung des Kalis concentrirt, so ist die Einwirkung so stürmisch, dass eine Art Explosion entsteht, man muss dieselbe daher zuvor etwas verdünnen.

Das durch Schwefelsäure absorbirbare Gas verbindet sich mit Brom zu einer Flüssigkeit, die, Wochen lang über geschmolzenem Chlorcalcium entwässert, bei 131° zu sieden begann, bis 136° ging fast Alles über und der geringe Rückstand färbte sich braun. Nach einigen Rectificationen ist der Siedepunkt constant 132,5°, der Erstarrungspunkt +1,5°, Geruch und Geschmack der des Bromelayls und die Zusammensetzung $C_4H_4Br_2$.

Die eudiometrische Analyse des Gasgemenges lehrte auch, dass dasselbe aus 3 Vol. Kohlenoxyd und 1 Vol. ölbildenden Gases besteht.

Es ist bemerkenswerth, dass durch die Zersetzung des Bromoforms, deren Produkt das eine der Gase, das Kohlenoxyd ist, auch der Alkohol zur Zerlegung in Wasser und Aetheringas veranlasst wird, ohne dass eine nähere Ursache zu dieser Zerlegung in den andern vorhandenen Substanzen zu finden ist.

Um zu erfahren, woraus das rohe Produkt, welches früher untersucht wurde, bestehe, ob es ausser Bromoform noch einen Kohlenwasserstoff enthalte, zersetzte der Verf. einen Theil desselben durch alkoholische Kalilösung und untersuchte genau die Kalilösung, nachdem zuerst das niedergefallene Bromkalium abfiltrirt war. Die mit Wasser versetzte weingeistige Lösung, welche klar blieb, wurde mit Kohlensäure neutralisirt, eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der Letztere hatte nichts Merkbares aufgelöst.

Es kann demnach die rohe Flüssigkeit ausser Bromoform nichts Anderes enthalten, als Bromkohlenstoff oder

diesen und Bromwasserstoff. Die Analyse lieferte für die Substanz, welche bei —20° nicht mehr krystallisirte, die Zusammensetzung:

C 5,44
H 0,44
Br 94,12

Diese Zahlen liegen zwischen der Zusammensetzung des Bromoforms und des aus gleichen Atomen bestehenden Bromkohlenstoffs, denn der Kohlenstoffgehalt ist grösser als im Bromoform und der Wasserstoffgehalt ungefähr eben so gross. Es besteht also wahrscheinlich das Gemenge aus:

C_2HBr_3 und C_2Br_2.

XLVIII.
Ueber Pipitzahoïnsäure.

Dieser Stoff ist zuerst von Dr. Leop. Rio de la Loza in Mexico aus einer Wurzel dargestellt, welche die Eingebornen *Raiz del Pipitzahuac* nennen und aus dem Thal Tenango in Toluca entnehmen. Liebig gab davon an Hrn. Mason C. Weld, welcher eine Analyse damit anstellte (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, 188).

Die Substanz bestand aus goldfarbigen Blättchen, löslich in Weingeist, unvollständig löslich in absolutem Alkohol, Aether und Wasser. Die reine Säure löst sich leicht in absolutem Alkohol und Aether und wurde daher so von einer braunen Beimengung befreit. Sie krystallisirt in Büscheln blättriger Krystalle aus Alkohol, in schief rhombischen Tafeln aus Aether. Ihre Farbe ist goldig, sie ist an der Luft unveränderlich, schmilzt bei 100° zu einer rothen Flüssigkeit, die krystallinisch erstarrt, über 100° verflüchtigt sie sich und condensirt sich zu goldgelben Blättchen.

Aetzende und kohlensaure Alkalien färben die Lösung

der Säure purpurn, beim Verdampfen scheidet sich ein purpurner Firniss aus. Das Barytsalz bildet eine purpurne körnige Masse, in Wasser nur wenig löslich, durch Kohlensäure völlig zersetzbar.

Die Analyse der Säure lieferte folgende Resultate:

				Berechn. nach d. Formel $C_{30}H_{20}O_6$.
C	73,24	72,04	73,00	72,58
H	8,27	8,40	7,94	8,06
O	18,49	19,56	19,06	19,35

Das Kupfersalz, welches unkrystallinisch ist und aus seiner alkoholischen Lösung durch Wasser ausgefällt wurde, enthielt 62,83 p. C. C, 6,84 p. C. H und 11,12 Cu, die Formel $\dot{C}uC_{30}H_{19}O_5$ verlangt 64,59 C, 6,81 H, 11,36 Cu.

Das Silbersalz ist dunkel purpurfarbig, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Es enthielt 29,35 p. C. Ag, die Formel $\dot{A}gC_{30}H_{19}O_5$ verlangt 30,42 p. C. Ag. Es schmilzt beim Erhitzen und scheidet dabei metallisches Silber ab.

Das Bleisalz lässt sich nur schwer rein erhalten, eine kleine Menge aus alkoholischer Lösung ausgeschieden gab bei der Analyse Zahlen, welche auf ein basisches Salz schliessen lassen.

LXIX.

Notizen.

1) *Ueber die Farbe des Kupferchlorids in verschiedenen Hydratzuständen.*

Um Aufschluss über die viel erörterte Frage von der Znsammensetzung der in Wasser gelösten Haloidsalze zu bekommen, hat J. H. Gladstone (*Quart. Journ. VIII.* No. 3, pag. 211) eine Reihe Versuche angestellt, deren Ergebnisse *ihn zu dem* Schluss führen, dass man bei der Lösung des

CuCl in Wasser keineswegs zu der Vorstellung einer Zersetzung zu CuOHCl geführt werde.

Das krystallisirte Kupferchlorid besteht bekanntlich aus $CuCl + 2\dot{H}$ und verliert bei 100° C. seine 2 At. Wasser auf einmal, indem es in ein braunes Pulver sich verwandelt. Dasselbe geschieht, wenn concentrirte Schwefelsäure auf die Krystalle gegossen wird.

Wird 1 Theil des krystallisirten Chlorids mit 1 Theil Wasser vermischt, so wird es dunkelgrün, mit 2 Theilen Wasser bläulichgrün, mit 3 Th. eben so, mit 4 Th. fast rein blau, mit 5 Th. blau. Ist die Lösung so verdünnt, dass sie blau erscheint, so scheidet sich oft ein weisses basisches Salz aus, welches getrocknet blassgrün ist und über 215° C. hinaus unverändert bleibt; es scheint aus nahezu $CuCl + 2\dot{C}u + \dot{H}$ zu bestehen. Löst man dieses Oxychlorid in starker Salzsäure, so scheidet es sich bei starker Verdünnung doch wieder aus.

Das wasserfreie CuCl löst sich in absolutem Alkohol mit gelblich grüner Farbe und giebt nie einen bläulichen Ton, wenn die Lösung auch noch so stark mit Alkohol verdünnt wird, im Gegentheil erhalten die grünen Krystalle des $CuCl + 2\dot{H}$ durch Alkohol in ihrer wässrigen bläulichen Lösung einen entschiedenen Stich ins Gelbgrüne. Setzt man viel Wasser zur alkoholischen Lösung, so wird letztere blau, nnd es setzt sich etwas Oxychlorid ab.

Analog verhält sich Aether gegen das Salz.

Eine grüne Lösung des CuCl wird durch Salzsäure gelblichgrün, nachher durch viel Wasser blau; setzt man hierauf wieder Salzsäure hinzu, so kehrt die grüne Farbe wieder und wird bei hinlänglichem Zusatz von Säure sogar gelblich grün. Aehnlich wirken andere Chlorverbindungen, wie NaCl und NH_4Cl, andere, wie CaCl, dagegen nicht.

Temperaturveränderungen sind ebenfalls von Einfluss auf die Farbe. Eine Lösung, die blassblau ist, wird beim Kochen deutlich grün und beim Erkalten wieder blau. Eine grüne Lösung wird in einer Frostmischung blau.

Nimmt man an, dass die eigentliche Farbe des Kupferchlorids braun ist und dass dasselbe mit Wasser grüne und blaue Hydrate bildet, so erklären sich die meisten Farbenerscheinungen ungezwungen.

2) *Legirung aus Kupfer, Silber und Nickel.*

Für Zwecke, zu denen sonst Silber gebraucht zu werden pflegt, haben de Ruolz und de Fontenay (*Chem. Gaz.* 1855. No. 304, pag. 238) eine Legirung zusammengestellt, die aus 20 Th. Silber, 25—31 Th. Nickel und 49—55 Th. Kupfer oder aus 30 Th. Silber, 31 Th. Nickel und 49 Th. Kupfer besteht. Man schmilzt zuerst Kupfer und Nickel zusammen und setzt dann das Silber zu, als Fluss dient Borax mit Kohlenpulver.

Diese Legirung eignet sich vorzugsweise zu Gussstücken, ist aber auch dehnbar und wenn sie ausgeplättet werden soll, muss der Barren zuvor in verschlossenen Gefässen mit Kohlenpulver bedeckt, bis zur schwachen Rothgluth erhitzt werden. Wenn man auf die Dehnbarkeit verzichtet, so kann man jenes Gussmetall noch etwas verbessern, wenn man ein wenig Phosphor in dasselbe einführt. Dies geschieht am zweckmässigsten so: man schmilzt die erforderlichen Verhältnisse von Nickel und Kupfer, welches letztere so viel Phosphorkupfer beigemischt enthält, dass auf 100 Theile der fertigen Legirung $^{1}/_{1000}$ bis $^{20}/_{1000}$ Phosphor kommen, und wenn die Metalle gut geflossen sind, setzt man das nöthige Silber zu. Diese phosphorhaltige Legirung fliesst leichter, hat ein dichteres Korn und mehr Homogenität, ist nicht porös und besitzt endlich eine schöne weisse Farbe.

3) *Jodgewinnung.*

Um aus dem rohen Natronsalpeter oder aus den Mutterlaugen von dessen Reinigung das darin enthaltene Jod zu gewinnen, ohne Verlust an salpetersaurem Natron zu erleiden, schlägt L. Faure (*Chem. Gaz.* 1855. No. 302, p. 199) folgendes Verfahren ein:

Man behandelt die Lösung in einem aus Ziegeln aufgemauerten und mit Cement überkleideten Behälter mit schwefliger Säure unter fortdauerndem Umrühren, wäscht das ausgeschiedene Jod auf einem mit gepulvertem Quarz belegten Sandsteinfilter und trocknet es in porösen Gypsbüchsen. Zuletzt wird es sublimirt.

Enthält die Lösung wenig Jodide und viel jodsaure Salze, so zersetzt man zuerst durch Chlor die Jodide und dann durch schweflige Säure die jodsauren Verbindungen; enthält sie aber viel Jodide und wenig jodsaure Salze, so verfährt man umgekehrt. Nutürlich überzeugt man sich durch eine vorläufige Probe von der Menge der anwesenden Jodverbindungen.

4) *Prüfung der Schwefelsäure.*

Wenn nach Wittstock (Pogg. Annal. XCV, 483) die Schwefelsäure eine Spur selenige Säure enthält, und man setzt dazu Eisenvitriollösung, so entsteht an der Grenze beider Flüssigkeiten eine rothe Färbung, als wenn die Schwefelsäure eine Oxydationsstufe des Stickstoffs enthielte. Die Aehnlichkeit beider Reactionen verschwindet aber beim Verdünnen oder beim Erwärmen. Denn dann wird die ganze Lösung durch das ausgeschiedene Selen roth und letzteres setzt sich bald als rothes Pulver ab.

5) *Ueber platinisirte Kohle.*

Die absorbirende Eigenschaft der Holzkohle für Gase ist bekanntlich grösser, als ihr Vermögen der Contactsubstanz, d. h. chemische Verbindungen zwischen Gasen und andern Körpern einzuleiten, während beim Platinschwamm gerade das Umgekehrte stattfindet. J. Stenhouse versuchte (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VIII.* 2. p. 105), die Eigenschaften beider Körper zu combiniren, und dies ist ihm gelungen in einem Präparat, welches er platinisirte Kohle nennt. Dasselbe wird bereitet durch Kochen von Holzkohlenstücken in einer Lösung von Platinchlorid während 10—15 Minuten und Erhitzen der herausgenommenen Kohle bis zur Rothgluth in einem Platintiegel. Wenn 150 Grm. Kohle mit 9 Grm. Platin imprägnirt sind, so hat die Kohle ihr äusseres Ansehen nicht verändert, aber sie ist nun eine fast so gute Contactsubstanz wie Platinschwamm. Sie verbindet schnell Sauerstoff und Wasserstoff, über Quecksilber abgesperrt, mit einander, sie erglüht im Wasserstoffstrom und entzündet das Gas; schwach erwärmt wird sie auch in Leuchtgas glühend, aber ohne es zu entzünden; in Alkohol- oder Holzgeistdampf wird sie rothglühend und wandelt den erstern in Essigsäure um.

Für die meisten Zwecke ist ein Platingehalt von 2 p. C. in der Kohle hinreichend, sie verbindet dann noch Sauerstoff und Wasserstoff in $^1/_4$ Stunde. Letzteres geschieht durch eine Kohle mit 1 p. C. Platingehalt in ungefähr 2 Stunden und durch eine mit $^1/_4$ p. C. Platin in 6 — 8 Stunden.

Die Kohle mit 2 p. C. Platin scheint die geeignetste für die Kohlenrespirators (s. dies. Journ. LXII, 190), denn sie zerstört schnell Miasmata. Auch bei bösartigen Wunden und Geschwüren mag sie gute Dienste leisten, vielleicht in Verbindung mit platinisirtem Asbest. Ob sie auch statt der Coaks in Bunsen'schen Batterien, wozu sie der

Verf. empfiehlt, anwendbar ist, scheint zweifelhaft. Denn das schlechte Leitungsvermögen der Holzkohle ist wohl kaum durch den geringen Platingehalt verbessert.

---

6) *Eine neue Verbindung von Gold und Quecksilber.*

Bekanntlich erhält man, wenn Gold in überschüssigem Quecksilber gelöst wird, eine krystallisirte Verbindung und das von dieser durch Leder abgepresste Qnecksilber enthält noch Gold, bisweilen in beträchtlicher Menge. Um eine Methode kennen zu lernen, dieses Gold am leichtesten zu gewinnen, behandelte T. H. Henry (Phil. Magaz. IX. No. 61, p. 458) das abgepresste Quecksilber mit Salpetersäure und dabei fand sich, dass nach Auflösung des Quecksilbers eine Verbindung in glänzenden vierseitigen Prismen zurückblieb, die von Salpetersäure nicht angegriffen wurde, luftbeständig war, beim Erhitzen nicht schmolz, sondern Quecksilber abgab und aus $HgAu_4$ bestand.

Diese Verbindung gewinnt man am besten, wenn in 1 Pfund Quecksilber 7 Grm. Gold gelöst werden, die Masse durch Leder gepresst und das Abgepresste, wie vorher angegeben, mit Salpetersäure behandelt wird.

---

7) *Ueber die Gay-Lussac'sche Silberprobe.*

Bekanntlich unterliegt die Anwendung der Gay-Lussac'schen Silberprobe bei Legirungen, welche neben Silber auch Quecksilber oder Schwefel enthalten, einigen Schwierigkeiten. Eben so findet dies statt bei Legirungen aus Silber und Gold, wenn diese, wie es öfters vorkommt, Zinn enthalten. Bei Auflösung derselben in Salpetersäure entsteht Goldpurpur, der schon wegen seiner dunklen Farbe und dadurch, dass er so lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, störend auf die Resultate der Analyse einwirkt. —

Um bei der Analyse derartiger Legirungen eine Filtration zu umgehen, wendet Levol (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *sér. t. XLIV*, 1855, pag. 347) concentrirte Schwefelsäure statt der Salpetersäure an. Er nimmt zu einer Probe ungefähr 25 Grm. concentrirte Schwefelsäure, kocht damit die zu untersuchende Substanz während einiger Minuten, lässt ein wenig erkalten und operirt dann mit der Flüssigkeit auf die gewöhnliche Weise.

Der Verf. erzielt dadurch eine gute Klärung der Flüssigkeit, ein schnelles und sicheres Resultat und erwähnt, dass dem neuen Verfahren die Anwesenheit von Schwefel keinen Eintrag thut.

---

8) *Ueber die Verbrennung organischer Körper mittelst* $Pb\dddot{Cr}$ *und* $\dot{K}\dddot{Cr}_2$.

Die schon mehrmals ausgeführte und empfohlene Methode der Verbrennung organischer Körper mit Hülfe des $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ empfiehlt Dr. Mayer von Neuem (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, p. 204). Er findet sie besonders vortheilhaft bei Analyse von Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden mit organischen Stoffen.

Bei stickstoffreichen Körpern ist es ein Uebelstand, dass bei Anwendung von $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ im Gemenge mit $\dot{Pb}\dddot{Cr}_2$ eine viel grössere Menge Stickoxydgas sich entwickelt, als bei Anwendung von $\dot{Cu}$ allein; man muss daher eine 7 bis 8″ lange Schicht metallischen Kupfers vorschlagen zur Zerstörung des Stickoxyds.

Es ist ferner nicht zu versäumeu, die Verbrennungsröhre mit dünnem Messingblech zu umkleiden, denn selbst die Röhren aus dem schwerstschmelzbaren Glas biegen sich, wenn die Mischung von $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ geschmolzen ist.

9) *Ueber die Condensirung des Methyloxyds und des Methylchlorürs*

giebt Marc. Berthelot (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *sér.* *t. XLIV*, p. 348) folgende Notizen:

1) Wird das gasförmige Methyloxyd (Methylenhydrat) in eine Glasröhre eingeschlossen und diese in einer Mischung von Schnee und Chlorcalcium bis —36° erkaltet, so condensirt es sich zu einer Flüssigkeit, welche bei —21° destillirt und sich wieder in Gas von der ursprünglichen Eigenschaft verwandelt.

Während der Verdichtung des Methylenhydrats entwickeln sich fortwährend einige kleine Bläschen eines permanenten und in Wasser unlöslichen Gases, welches von Brom nicht absorbirt wird. Die eudiometrische Analyse dieses Gases ergab, dass es Kohlenoxyd war. Es entsteht bei der Reaction der Schwefelsäure auf den Holzgeist; auch ist bekannt, dass es in geringer Menge bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol entsteht.

2) Methylchlorür (Chlorwasserstoff-Methylen) wird, in eine Röhre eingeschlossen und bis —36° erkaltet, ohne Gasentwicklung flüssig. Die erhaltene Flüssigkeit siedet bei —22° und verwandelt sich wieder in das ursprüngliche Gas; sie ist bei —20° fast ganz überdestillirt. In der Röhre blieb bei gewöhnlicher Temperatur ein Tropfen einer flüchtigen Flüssigkeit zurück, welche frei von Chlor und unlöslich in Wasser ist; sie kann von Unreinigkeiten des Holzgeistes herrühren.

Durch die Condensation des Methyloxyds und des Methylchlorürs können diese Körper, besonders der erste, in einem Zustand fast absoluter Reinheit erhalten werden.

3) Leitet man Methylchlorür durch eine mit Bimsstein gefüllte Röhre von grünem Glas und erhitzt diese über einem Roste, so zersetzt sich das Gas kaum in der Rothglühhitze. Beim lebhaften Rothglühen bildet sich auf dem Bimsstein ein reichlicher Niederschlag von Kohle und am andern Ende der Röhre condensirt sich eine flüssige Substanz, während eine relativ geringere Menge von Gasen

auftritt. Diese Thatsachen stimmen mit denen überein, welche **Dumas** und **Peligot** in ihrer Abhandlung über den Holzgeist mitgetheilt haben.

Die zwischen dem Dunkelrothglühen und der Hellrothglühhitze entwickelten Gase wurden gesammelt, mit sehr viel Wasser gewaschen und dann analysirt. Nach dem Waschen mit Wasser verminderten sie ihr Volumen durch Berührung mit Brom kaum.

100 Th. des in der Dunkelrothglühhitze erhaltenen Gases lieferten 74 Th. Kohlensäure, die vollständige Absorption betrug 229 Th.

100 Th. des beim lebhaften Rothglühen gesammelten Gases lieferten 73 Th. Kohlensäure, die vollständige Absorption stieg hier bis zu 232 Theilen. Beim Behandeln des Gases mit Brom und nachherigem abermaligen Analysiren gab es dieselben Resultate. Diese repräsentiren eine Mischung aus 55 Th. Sumpfgas, 18 Th. Kohlenoxyd und 27 Th. Wasserstoffgas. Das Kohlenoxyd verdankt seinen Ursprung entweder ein wenig Feuchtigkeit, oder einer geringen Menge Methyloxyd, das zu gleicher Zeit mit dem Methylchlorür entstanden ist.

Literatur.

Der heilsame Meeresschlamm an der Küste der Insel Oesel, nebst Untersuchungen über das Bedingende der Färbung in den grauen und gelben Dolomiten und Kalksteinen der oberen silurischen Gesteinsgruppen Liv- und Esthlands. Von **Adolph Göbel**, Assist. am chem. Laboratorium der Kais. Universität zu Dorpat. Dorpat 1854. Druck von Laakmann. (A. d. Archiv f. d. Naturkunde Liv-, Esth- und Kurlands, erster Serie Bd. I. bes. abgedruckt.)

L.
Ueber die Cyanverbindungen des Platins.

Von
Adalbert Schafařik.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. W.)

Erste Abhandlung.

Die erste Platincyanverbindung, das Kaliumplatincyanür, entdeckte bekanntlich Leopold Gmelin*), dem wir ja auch die Kenntniss der Ferridcyanverbindungen verdanken; derselbe stellte zugleich auch ihre Formel fest. Rammelsberg**) wiederholte Gmelin's Analyse und fand sie bestätigt. Später stellte Döbereiner***) aus dem Gmelin'schen Salze die analoge Quecksilberverbindung und mit Hülfe derselben die Platinblausäure so wie das Platincyanür dar. Knop und Schnedermann†) untersuchten die Einwirkung des Chlors auf das Kaliumplatincyanür und entdeckten das Kaliumplatin-Sesquicyanid. Zugleich fanden dieselben eine bequemere Methode zur Darstellung der Platincyanverbindungen als jene von Gmelin und untersuchten neben den beiden Kaliumplatincyanverbindungen auch noch die entsprechenden Ammoniumverbindungen; von den schweren Metallen untersuchten sie beiläufig einige krystallisirte Doppelverbindungen mit Ammoniak. Die Untersuchung einer Reihe der Platincyanverbindungen verdanken wir Bernh. Quadrat (Liebig's Annalen LXIII, 164—192). Ausser dem Kaliumplatincyanür untersuchte er auch die entsprechenden Verbindungen des Natriums, Ammoniums, Baryums, Strontiums, Calciums, Aluminiums, Kupfers und Quecksilbers. Auf die Platincyanidverbindungen nahm Quadrat keine Rücksicht. Seine

*) Handbuch, 1. Aufl. I. 1446; 2. Aufl. II. 1692.
**) Poggend. Ann. 2. Reihe, XII, 136.
***) Poggend. Ann. XXXVII, 546 u. Liebig's Ann. XVII, 250.
†) Liebig's Ann. XLIII, 113 und dies. Journ. XXXVII, 461.

Arbeit erregte hohes Interesse, einerseits durch die merkwürdigen und wirklich ausgezeichneten optischen Eigenschaften der von ihm entdeckten Salze, anderseits aber durch die ungewöhnliche Zusammensetzung die er seinen Salzen ertheilte. Quadrat fand nämlich alle von ihm dargestellten Verbindungen nach der empirischen Formel $Pt_5Cy_{11}M_6$ zusammengesetzt, welche er durch $5PtCy_2M+CyM$ interpretirte. Zugleich fand er jedoch durch seine eigenen Analysen für das nach Gmelin dargestellte Kaliumsalz die Gmelin'sche Formel $PtCy_2K$ bestätigt, während dagegen das nach Knop's Methode aus Platinchlorür und Cyankalium bereitete Salz, so wie sämmtliche (durch Vermittelung eines Kupfersalzes) daraus abgeleiteten Salze obige Formel zugetheilt erhielten. Diese Reihe nannte Quadrat zum Unterschiede von dem einfacheren Gmelin'schen Kaliumsalze und den ihm entsprechenden Salzen die der zusammengesetzten Platincyanverbindungen; er stellte, um die wesentliche Differenz beider Reihen als wirklich existirend nachzuweisen, einige Salze durch Sättigung von Platincyanwasserstoff mit der entsprechenden Basis dar, und fand wirklich die so gebildeten Substanzen nicht nur analog dem Gmelin'schen Salze, daher abweichend von seinen Salzen zusammengesetzt, sondern auch mit anderen physikalischen Eigenschaften begabt. Später wurden Stimmen laut, welche die Quadrat'schen Formeln höchst unwahrscheinlich fanden; so Laurent*), Liebig**), Svanberg***) u. a. m.†). In Folge dessen erschien im LXV. Bande von Liebig's Annalen (p. 249) eine Note von Quadrat, worin er zugiebt, dass seine Salze nicht ganz rein gewesen seien, namentlich mit

*) Laurent hält Quadrat's Salze für $PtCy_2M$, Liebig, Jahresberichte f. 1847—48, p. 484.

**) Liebig, Jahresbericht f. 1847—48, p. 482—484.

***) Svanberg, Jahresbericht, XXVIII. Jahrg., p. 147—154.

†) Dass L. Gmelin die Arbeit von Quadrat ignorirt hätte, wie Prof. Otto in seinem Lehrbuche (2. Aufl. II, 2, p. 1331) meint, ist ein kleiner Irrthum; der 4. Band des Handbuches erschien zu Anfang des Jahres 1848, das Capitel über Cyan war daher gewiss *schon* gedruckt, als Quadrat's Abhandlung erschien.

Rhodanmetall verunreinigt. Zwei Jahre später publicirte er (Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissensch. mathem.-naturw. Classe, Juni 1849, p. 10—16) einen Aufsatz „über die einfachen Platincyanverbindungen", worin er eine Reihe von Verbindungen beschreibt, deren allgemeine Formel $PtCy_2M$ ist, die somit dem Gmelin'schen Kaliumsalze entsprechen; er gewann sie ganz eben so wie die im Jahre 1847 beschriebenen zusammengesetzten Verbindungen, durch Ueberführung des Kaliumsalzes in ein Kupfersalz und Behandlung dieses Salzes mit Basen, nur dass er das Salz $PtCy_2K$, nicht das Salz $Pt_5Cy_{11}K_6$, als Ausgangspunkt nahm; das Salz $PtCy_2K$ stellte er jedoch nicht — wie Gmelin — durch Glühen von Platinschwamm mit Blutlaugensalz dar, sondern durch wiederholtes Umkrystallisiren seines Salzes $Pt_5Cy_{11}K_6$, wodurch er den Platingehalt von 49,05 p. C. auf 51,65 steigen und somit $Pt_5Cy_{11}K_6$ in $PtCy_2K$ übergehen sah. Dass jedoch Quadrat auch dazumal noch an der wirklichen Existenz jener zusammengesetzten Reihe $Pt_5Cy_{11}K_6$ fest hielt, beweist der Passus (p. 10 ibid.): „Ich bin der Ansicht. dass nicht zwei (wie ich durch analytische Resultate bereits zum Theile früher bewiesen habe), ja dass noch mehrere Reihen von Platincyanverbindungen existiren"*).

Seit jener Zeit sind über die Platincyanverbindungen keine ausführlicheren Untersuchungen bekannt geworden, welche geeignet gewesen wären, die eben exponirten Differenzen vollständig aufzuklären. Wertheim veröffentlichte 1850 eine kurze Notiz über einige Alkaloïde, worin er auch Analysen von Platincyanverbindungen solcher anführt (namentlich von platinblausaurem und chlorplatinblausausem Chinin), jedoch ohne die Eigenschaften und Darstellungsweise seiner Produkte zu beschreiben**). — Gerhardt bereitete sich das Kaliumplatincyanür nach der von Quadrat empfohlenen Methode, und fand für dasselbe bei der Analyse die Zusammensetzung $PtCy_2K + 3HO$, also ganz dieselbe wie bei dem Salze von

---

*) Vgl. darüber Liebig's Jahresbericht f. 1849, p. 301—303.

**) Liebig, Ann. LXXIII, 211.

Gmelin*). Zu demselben Resultate (Identität von Quadrat's und Gmelin's Kaliumsalze) gelangte auch Professor Schrötter; er fand im ersteren 51,43 p. C. Platin + 20,43 p. C. Kalium, im letzteren 51,64 p. C. Platin + 20,00 Kalium. Die Mittheilung darüber findet sich in einer interessanten Note, worin Schrötter nachweist, dass die Zusammensetzung der Quadrat'schen Salze im Grunde um nichts sonderbarer sei, als die der metallischen Doppelcyanüre überhaupt, und dass alle bekannten Doppelcyanmetalle auf die zwei Typen nMCy und M_5Cy_6 recurriren**). Ausser dem schon Angeführten möchte nur noch die Arbeit von Buckton chemisches Interesse haben, indem derselbe darin eine merkwürdige Isomerie zwischen Platosammoniumplatincyanür und Diplatosammoniumcyanür nachweist***).

Es war ursprünglich meine Absicht, nur die Knop'schen Untersuchungen weiter zu führen; später entschloss ich mich, den ganzen Gegenstand vorzunehmen und einer Revision zu unterziehen. Die Hauptsache blieb mir jedoch immer die genaue Untersuchung der so interessanten, durch Knop's und Schnedermann's Arbeit angedeuteten Reihe von Sesquicyaniden und Bicyaniden. Die zweite Abtheilung meiner Arbeit, die ich in kurzer Zeit folgen lasse, wird die merkwürdigen Verhältnisse der Sesquicyan- und Dicyanverbindungen des Platins erörtern, wie ich sie, zum Theil Knop's und Schnedermann's Andeutungen folgend, gefunden habe.

Leider fand ich keine Methode, die auf alle nachfolgenden Verbindungen mit gleich gutem Erfolge anwendbar gewesen wäre. Bolley†) hat vor nicht langer Zeit eine Methode beschrieben, Doppelcyanverbindungen durch Erhitzen mit einem Gemische aus schwefelsaurem und salpetersaurem Ammoniumoxyde zu analysiren, die er bei

---

*) Laurent und Gerh., *Compt. rend.* 1850, p. 146.

**) Sitzungsber. d. Wiener Akad. mathem.-naturw. Cl. II, p. 320 bis 321 (1849).

***) Liebig, Ann. LXXVIII, 328—338.

†) Bolley, über die Analyse der schwer zerlegbaren Cyanverbindungen. Liebig, Ann. LXXX, p. 254.

Ferrocyanverbindungen ganz gut befand. Ich habe sie vielmals, leider immer vergebens, angewendet: die merkwürdige Beständigkeit der Platincyanverbindungen zeigt sich darin, dass aus ihnen durch Bolley's Methode nur Platincyanür ausgeschieden wird, das dann äusserst schwer zu verbrennen ist; bei Baryum-, Strontium- und Calciumverbindungen ist sie ohnedies unanwendbar; reines salpetersaures Ammoniumoxyd scheidet, schmelzend, nur Platincyanür aus; bei stärkerem Erhitzen verbrennt zwar auch dieses, aber stossweise und mit solcher Heftigkeit, dass Verlust nicht zu vermeiden ist. Ich habe mir nach Umständen geholfen.

Kaliumplatincyanür.

L. Gmelin stellte dieses Salz dar, indem er ein Gemenge von Platinschwamm und entwässertem Blutlaugensalz längere Zeit in gelinder Schmelzhitze erhielt, die Masse auslaugte und das gebildete Platincyansalz vom unzerlegten Blutlaugensalz durchs Krystallisiren trennte.

Hierauf zeigte Knop, dass es sich viel bequemer auf die Weise darstellen lasse, dass man Platinchlorür mit Cyankalium zusammenbringe, wobei Chlorkalium entsteht ($PtCl + 2KCy = KPtCy_2 + KCl$). Eben so fand Knop, dass man diese Verbindung sehr rein erhält, wenn man frisches (hydratisches) Platincyanür — bereitet aus unreinem Kaliumplatincyanür durch heisses Vitriolöl und Auswaschen mit heissem Wasser — in Cyankaliumlösung einträgt. Namentlich letztere Methode giebt ein treffliches Präparat.

Endlich bereitete Meillet*) dasselbe Salz aus Platinchlorid und Cyankalium, wobei jedoch doppelt so viel Cyankalium verbraucht wird, als bei Knop's Methode und überdies viel mehr Chlorkalium nebst anderen Salzen die Mutterlauge verunreinigen hilft.

Ich habe das fragliche Salz sehr oft nach allen drei Methoden bereitet. Die Methode von Meillet verdient gar keine Empfehlung. Die Methode von Knop ist

---

*) *Meillet, Nouveau Journ. de Pharm.* III, p. 444.

jedenfalls die bequemste, denn sie gestattet in einem Tage bedeutende Mengen Salz (bis zu mehreren hundert Grammen) chemisch rein zu erhalten, nur muss man Folgendes beachten: Vor Allem muss das Platinchlorür frei von Chlorid sein, sonst bekommt man dunkelbraune Salzlaugen, die ein sehr gefärbtes, schwer zu reinigendes Produkt geben*). Ferner ist jede Spur anderer Metalle aus den Platinspähnen sorgfältig auszuziehen, ehe man sie auflöst, denn einmal zu Cyaniden geworden, hängen solche Begleiter dem Kaliumplatincyanür hartnäckig an. Endlich ist ein bedeutender Ueberschuss von Cyankalium zum guten Krystallisiren unentbehrlich; man übergiesse also nicht [wie Knop und Schnedermann**) rathen] Platinchlorür mit Wasser, um Stücke von Cyankalium hinein zu werfen, bis alles gelöst ist — ich bekam einmal auf diese Art aus 140 Grm. Platinchlorür, das noch Chlorid enthielt, fast nur Kaliumplatinchlorid, sondern man bereite sich eine concentrirte kalte Lösung von Cyankalium, giesse davon in ein Becherglas ab und setze nun unter stätem Schwenken messerspitzenweise Platinchlorür hinzu; dasselbe löst sich rasch und vollkommen, die Flüssigkeit wird sehr heiss; zu rasches Einbringen von Platinchlorür ist zu meiden. Will sich das Platinchlorür nicht rasch lösen, so setzt man Cyankaliumlösung hinzu. Auf diese Weise bekam ich fast immer klare oder nur wenig trübe Lösungen, die beim Abkühlen ganz erstarrten. Der Brei wird auf ein Filter gebracht und möglichst entwässert, die Lauge wird durch Kochen mit Vitriolöl zersetzt, wobei sich gelbes gallertartiges Platincyanür ausscheidet. Das abgetropfte Salz ist nach 2- bis 3maligem Umkrystallisiren zur Analyse bereit. Ich habe, wie auch Quadrat, immer Liebig'sches Cyankalium verwendet, wobei nur zu beachten, dass es nicht Rhodankalium halte, was sehr dunkle Salzlaugen giebt. Um das aus der Mutterlauge erhaltene Platincyanür in Kaliumsalz zu verwandeln, kocht

---

*) Lieber möge das Platinchlorür überhitzt sein, also etwas *Platin* eingemengt halten.

**) *Dies. Journ.* XXXVII, 461.

man es mit Wasser aus, filtrirt es ab (leider geht es sehr stark durchs Filter), übergiesst es mit wenig heissem Wasser und giebt vorsichtig *reines* Cyankalium hinzu, bis alles gelöst ist; die Lösung ist klar und nahezu farblos, sie giebt gleich bei der ersten Krystallisation treffliches, fast chemisch reines Produkt. Die Methode von Gmelin ist umständlich und im Grossen unanwendbar; zu optischen Versuchen sollte man, glaube ich, das Salz immer nach derselben bereiten, denn der Auszug der Schmelze ist vollkommen farblos; mischt man denselben mit gleich viel Alkohol von 80 p. C. und filtrirt nach 24 Stunden (um Blutlaugensalz zu scheiden) ab, so giebt die Lösung freiwillig verdampfend Krystalle, deren Trichroismus so rein und auffallend ist (namentlich das milchige Blau), dass sie neben den Krystallen der Knop'schen Salze fast grünlichblau, die letztern mehr gelb aussehen.

Die krystallographischen und optischen Eigenschaften des Salzes sind so bekannt, dass ich nichts hinzuzufügen habe; nur habe ich bemerkt, dass die Axenfarbe des Salzes eigentlich ein blasses bräunliches Kirschroth ist (wie schwefelsaures Manganoxyd). Ich sah dies besonders deutlich an Krystallen, die sich aus einer Lösung von 200 Grm. Salz beim Abkühlen gebildet hatten und gegen 2 Millimeter dick waren; die gewöhnlichen Krystalle sind zu dünn, um diese Beobachtung zu gestatten.

Das Gmelin'sche Salz ist bereits von L. Gmelin, Rammelsberg, Quadrat und Schrötter mit übereinstimmenden Resultaten analysirt worden, ich habe daher nur die Salze analysirt, welche nach den beiden Methoden von Knop erhalten werden und von denen das erste nach Quadrat $Pt_5Cy_{11}K_6 + 22\,aq$ ist.

I. 1,615 Grm. Salz nach der ersten Knop'schen Methode bereitet (nur zweimal umkrystallisirt) verloren in 24 Stunden über Schwefelsäure 0,152 Grm. = 9,41 p. C.*), ferner bei + 100° C. getrocknet

*) Das einfach gewässerte Salz, welches durch Wasserentziehung aus dem dreifach gewässerten entsteht, ist kreidig, undurchsichtig und blass lillafarben, dabei behält es die Form der ursprünglichen Krystalle. Bei und über +100° C. werden die Krystalle orangefarb.

0,051 Grm. = 3,16 p. C. (zusammen 12,57 p. C.), und endlich bei + 180° C. noch 0,001 Grm. = 0,06 p. C.; zusammen 0,204 Grm. = 12,63 p. C.

Dieselbe Menge Salz, mit Schwefelsäure durchgeglüht, gab 1,379 Grm. $Pt + KO, SO_3$ = 85,39 p. C. Die Masse wurde zerrieben und mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht; es blieben 0,720 Grm. Platin = 44,58 p. C. Somit verbleiben 0,659 Grm. KO, SO_3, entsprechend 18,29 p. C. Kalium.

II. 2,052 Grm. Salz nach Knop's zweiter Methode (PtCy gelöst in KCy), nur einmal umkrystallisirt, verloren über Schwefelsäure 0,186 Grm. = 9,06 p. C., bei +100° C. 0,074 Grm. = 3,61 p. C., zusammen 0,260 Grm. = 12,67 p. C., bei 200° noch 0,004 Grm. = 0,20 p. C.; im Ganzen 0,264 Grm. = 12,87 p. C.

Dieselbe Menge Salz gab 1,852 Grm. $Pt + KO, SO_3$ (=85,83 p. C.) und 0,7705 Pt = 44,59 p. C. Daher verbleibt KO, SO_3 = 0,837 Grm., entsprechend 18,28 p. C. Kalium.

Man sieht, dass beide Salze fast genau dieselben Resultate gaben, wiewohl das erstere nach Quadrat $K_6Pt_5Cy_{11} + 22HO$, das zweite nach Gmelin, Knop, Rammelsberg $PtCy_2K + 3HO$ ist. Auch ist bei beiden die Menge $Pt + KO, SO_3$ der theoretischen (85,71 p. C. nach $KPtCy_2 + 3aq$ gerechnet) so nahe als möglich.

III. 2,360 Grm. Salz nach Knop's erster Methode (noch einmal aus verdünntem Alkohol krystallisirt) verloren im Ganzen 0,311 Grm. = 13,18 p. C. Wasser.

1,705 Grm. desselben Salzes (wasserfrei) gaben 1,665 Grm. $Pt + KO, SO_3$ = 97,65 p. C. (nach $KPtCy_2$ 97,90 p. C.), davon waren 0,875 Grm. = 51,32 p. C. Platin, weshalb 0,790 Grm. KO, SO_3 entsprechend 20,77 p. C. Kalium.

Die Resultate sind nun:

Wasserfrei:

	Berechnet. $KPtCy_2$	Gefunden.	Berechnet. $K_6Pt_5Cy_{11}$
Pt	99 = 52,11	51,32	495 = 48,77
Cy	52 = —	—	286 = —
K	39 = 20,53	20,77	234 = 23,05
	190		1015

Gewässert:

	Berechnet. $KPtCy_2 + Aq + 2aq$		Gefunden.			Berechnet. $K_6Pt_5Cy_{11} + 22aq$
Pt	99 = 45,62		44,58 — 44,59			495 = 41,11
Cy	52 = —					286 = —
K	39 = 17,97		18,29 — 18,28			234 = 19,44
Aq	9 = 4,15	12,44	3,22 / 12,63	3,81 / 12,87	13,18	189 = 15,70
2aq	18 = 8,29		9,41	9,06		
	217					1209

Aus den angeführten Analysen geht nun, glaube ich, unleugbar hervor, dass das fragliche Salz unter allen Umständen der Formel $KPtCy_2 + HO + 2HO$ entspricht; ich habe zwar in No. I. und II. um 1 p. C. zu wenig Platin gefunden (indem das Salz noch nicht genug gereinigt war), aber immer noch ist die Abweichung von Quadrat's Formel zu gross, um diese als zulässig erscheinen zu lassen. Ich zog das Durchglühen mit Schwefelsäure dem Glühen mit Salmiak vor, da man bei ersterem wenigstens jederzeit erkennen kann, ob und was für einen Verlust man erlitten hat, namentlich wenn man (wie ich) den Tiegel während des Verjagens der Säure nicht mit seinem Deckel sondern mit einem Uhrgläschen zugedeckt hält. Beim Glühen mit Salmiak erfährt man erst nach Beendigung der Analyse, ob mit dem Salmiakrauch nicht auch Chlorkalium und Platin entwichen sind. Die Methode von Bolley fand ich auch hier nicht praktikabel.

Natriumplatincyanür.

Dieses Salz habe ich nur einmal dargestellt. Krystallisirtes reines Baryumplatincyanür (nach Quadrat's Methode bereitet) wurde in wenig heissem Wasser gelöst, mit einem Ueberschusse von Glaubersalzlösung vermischt, nun das 10fache Volumen einer Mischung von gleichviel Aether und Weingeist zugesetzt und nach mehrstündigem

Absetzen filtrirt. Die klare Lösung zuerst an der Luft, dann im Vacuum über Schwefelsäure verdampft, verwandelte sich bis auf den letzten Tropfen in schöne farblose lebhaft glasglänzende Prismen von etwa 8 Millim. Länge und 1 Millim. Dicke. Sie wurden ganz wie die vorige Verbindung analysirt.

IV. 1,6535 Grm. Krystalle verloren bei +100° C. 0,225 Grm. = 13,61 p. C. Wasser, bei +210° C. noch fernere 0,004 Grm. = 0,24 p. C.; zusammen also 0,229 Grm. = 13,85 p. C. Wasser.

Dieselben gaben mit Schwefelsäure geglüht 1,395 Grm. $Pt + NaO, SO_3$ = 84,37 p. C. (die Formel $PtNaCy_2 + 3aq$ erfordert davon 84,58 p. C.).

Darin waren 0,804 Pt = 48,62 p. C., folglich 0,591 NaO, SO_3 = 11,58 p. C. Natrium.

	Berechnet. $PtCy_2Na + 3Aq$.		Gefunden.	Ber. nach Quadrat. $Pt_5Cy_{11}Na_6 + 28HO$	
Pt	= 99	= 49,25	48,62	495	= 42,27
Cy	= 52	= —	—	286	= —
Na	= 23	= 11,44	11,58	138	= 11,78
Aq	= 27	= 13,43	13,85	252	= 21,50
	201			1171	

Ammoniumplatincyanür.

Dieses Salz bereitet Quadrat durch Vermischen von Kaliumplatincyanür mit überschüssigem schwefelsauren Ammoniumoxyde, Eindampfen der gemischten Lösung und Ausziehen der trocknen Masse mit einem Gemische von Aether und Alkohol. Es lässt sich auch auf die Art erhalten, dass man Baryumplatincyanür löst und mit einem Gemisch von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak fällt; das Filtrat liefert langsam verdampfend bis zum letzten Tropfen schöne Krystalle. Letztere Methode empfiehlt sich dadurch, dass das Baryumsalz wegen seiner grossen Krystallisirbarkeit leicht vollkommen rein zu erhalten ist; bei der Methode von Quadrat können immer Spuren von Kaliumsalzen mitgenommen werden. Indess erhält man nach beiden Methoden ein Präparat von gleicher Schönheit, bestehend aus tief citronengelben bis zu 50—80 Millim. langen, aber immer nur dünnen Prismen, die meistens strahlig divergiren und jenen prächtigen

blauen Flächenschiller, der allen gelben Salzen dieser Gruppe eigen ist, in hohem Grade zeigen. Die Axenfarbe dieses Körpers habe ich noch nicht beobachten können. Das Salz braucht etwa eine seinem Gewichte gleiche Menge kalten Wassers zur Lösung, von absolutem Alkohol noch weniger, es krystallisirt daher nur durch Verdampfen. Lässt man sehr concentrirte Lösungen dieses Salzes, die mit Aetzammoniak versetzt wurden, im Wasserbade verdampfen, so bilden sich darin farblose durchsichtige Nadeln mit demselben prächtig lasurblauen Schiller, der dem gelben Salze eigen ist; wie man sie jedoch aus der Flüssigkeit nimmt, werden sie alsbald gelb. Knop, der diese Erscheinung zuerst sah, erklärt sie durch Wasserverlust*), ist also der Ansicht, dass die weissen Krystalle mehr Wasser enthalten, als die gelben; Quadrat**) dagegen ist der Meinung, die gelbe Färbung sei durch Verlust an Ammoniak bedingt, wofür allerdings scheinbar der von Quadrat beobachtete Umstand spricht, dass die an der Luft gelb gewordenen weissen Krystalle in einer Atmosphäre von Ammoniakgas wieder weiss werden, was auch mit solchen Krystallen geschieht, die schon ursprünglich gelb waren***). Ich habe aber noch einen Umstand entdeckt, der mich auf die Spur einer andern Erklärung brachte. Bringt man eine abgewogene Portion frischer, glänzend gelber, durchsichtiger Krystalle unter eine Glocke mit Aetzkalk, auf den man Aetzammoniak getropft, so werden die Krystalle bald rein weiss, aber *trübe*, und wiewohl vollkommen trocken, erleiden sie doch einen merklichen *Gewichtsverlust* (von 4—5 p. C.). Diese Erscheinung widerspricht offenbar der Erklärung von Knop. Bringt man nun diese weiss gewordenen Krystalle an die Luft, so werden sie (wiewohl nur langsam) wieder gelb, stellt man sie aber über Schwefelsäure, so bleiben sie *weiss*. Letzterer Umstand schliesst offenbar die Erklärung von

*) Knop, dies. Journ. XXXVII, p. 469.

**) Quadrat, Wien. Sitzb. d. math.-naturw. Cl. III, p. 15.

***) Dass die weissen Krystalle auf blaues Lakmuspapier gelegt, dieses beim Gelbwerden röthen, habe ich nicht beobachtet.

Quadrat aus, denn über Schwefelsäure müsste doch offenbar Ammoniak leichter verloren gehen als an blosser Luft. Ich glaube folgende Erklärung geben zu dürfen: das gelbe durchsichtige Salz ist $PtCy_2(NH_4) + 2\,Aq$, das weisse Salz, welches aus ammoniakalischen gesättigten Lösungen anschiesst und in welches die gelben Krystalle in einer Ammoniak-Atmosphäre übergehen, ist $PtCy_2(NH_4) + Aq$. Dass das gelbe Salz in einer Ammoniak-Atmosphäre, obwohl weiss werdend, nicht Wasser aufnimmt sondern abgiebt, zeigt der Gewichtsverlust und das Trübwerden; die Wasserentziehnng erfolgt offenbar durch die mächtige Affinität des trocknen Ammoniaks zum Wasser. An der Luft zieht natürlich das durch Ammoniak halb entwässerte Salz sein zweites Wasseratom wieder an und wird gelb, was über Schwefelsäure nicht geschehen kann, daher es da weiss bleibt. Bei 100° verlieren beide Salze, das gelbe und das weisse, ihr Wasser, jedoch nicht vollständig, was erst bei etwa 150° geschieht, wobei beide schön milchweiss oder perlfarbig werden. Wenn das Salz beim Trocknen eine braune Farbe annimmt, wie Quadrat angiebt und ich auch öfters beobachtet habe, so sind daran nur die Verunreinigungen des käuflichen Aethers und absoluten Alkohols Schuld. Das reine Salz wird, wie gesagt, schön milchfarbig; löst man es in diesem Zustande in absolutem Alkohol und lässt die *Lösung* im Vacuum über Vitriolöl verdampfen, so schiessen am Rande des Gefässes Krusten von strahlig gruppirten farblosen Nadeln an, die am Ende das ganze Gefäss mit einem Netze überziehen, und einen trefflichen violettlich-milchigen Schein zeigen, aber an der Luft sehr rasch gelb werden. Ob diese Krystalle etwa wasserfreies Ammoniumplatincyanür sind oder das weisse Salz $PtCy_2(NH_4) + Aq$, welches durch Ammoniakdampf aus dem gelben entsteht, habe ich aus dem genannten Grunde nicht entscheiden können, will jedoch trachten, diesen Umstand zu eruiren.

Meine analytischen Resultate sind folgende:

V. 1,105 Grm. lufttrockne gelbe Krystalle verloren bei + 100° C. 0,009 Grm. Wasser = 8,96 p. C., bei

$+200^0$ C. noch 0,012 Grm.; im Ganzen also 0,111 Grm. = 10,05 p. C.

Dieselbe Quantität Salz hinterliess geglüht 0,577 Grm. Platin = 52,22 p. C. Berechnet man diese 0,577 Grm. Platin auf das wasserfreie (bei 200^0 getrocknete) Salz, so entsprechen sie 58,05 p. C. (Das Salz wurde beim Trocknen bräunlich, es waren grosse dicke Krystallkrusten vom Rande.)

'I. 0,961 Grm. Krystalle, die in einer trockenen Ammoniak-Atmosphäre weiss und trübe geworden waren, verloren binnen 24 Stunden über Schwefelsäure 0,028 Grm. = 2,91 p. C., bei $+100^0$ C. fernere 0,010 Grm., bei 210^0 C. noch 0,011 Grm.; im Ganzen also 0,049 Grm. = 5,10 p. C.

Dieselbe Quantität Salz gab geglüht 0,537 Grm. = 55,88 p. C. Platin. Auf das wasserfreie Salz bezogen entsprechen diese 0,537 Grm. Platin = 58,88 p. C.

Es dürfte wohl dem mit den Eigenschaften unserer ›indungen weniger Bekannten gewagt erscheinen, eine ›indung, die als Platincyanür mit Ammoniumcyanür achtet werden mag, bei $+210^0$ C. zu trocknen; doch habe mich überzeugt, dass das Salz selbst bei $+250^0$ C. ocknet unverändert bleibt, indem es in Wasser gelöst ler die glänzenden gelben Prismen anschiessen lässt. über $+300^0$ C. zerfällt es in Platincyanür und ent›hendes Ammoniumcyanür.

Die Vergleichung mit den Formeln steht also:

	Berechnet. NH_4PtCy_2		Gefunden.	Berechnet. $(NH_4)_6Pt_5Cy_{11}$	
Pt	= 99	= 58,58	58,05 — 58,88	495	= 55,68
Cy	= 52	= 30,77	—	286	= 32,17
NH_4	= 18	= 10,65	—	108	= 12,15
	169			889	

	Berechnet. NH_4PtCy_3+aq		Gefunden.	NH_4PtCy_2+2aq		Gefunden.
Pt	= 99	= 55,62	55,88	99	= 52,94	52,22
Cy_2	= 54	= —	—	52	= —	—
NH_4	= 18	= —	—	18	= —	—
aq	= 9	= 5,01	5,10	18	= 9,63	10,05
	178			187		

Baryumplatincyanür.

Die Darstellung dieser schönen Verbindung habe ich sehr oft unternommen, und zwar nach verschiedenen Methoden, jedoch immer mit gleichem Erfolge, d. h. mit Erlangung von Produkten, die alle von Quadrat angegebenen Eigenschaften besassen. Schon im Jahre 1849 konnte ich Herrn Sectionsrath Haidinger Krystalle dieser Verbindung mittheilen, nach Quadrat's Methode bereitet, an denen Messungen gelangen, zu denen die früheren Krystalle nicht hingereicht hatten. Quadrat stellte das Salz durch Kochen von Kupferplatincyanür mit Aetzbaryt und Abscheidung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure dar. Ich habe auch bedeutende Quantitäten des Salzes durch Sättigung von Platincyanwasserstoff mit kohlensaurem Baryt bei Siedehitze dargestellt, und zwar zu wiederholten Malen, ohne an dem erhaltenen Präparate einen Unterschied von dem Quadrat'schen finden zu können, etwa mit Ausnahme einer lichter gelben Farbe; doch auch dieser Umstand ist sicher nur zufällig, da einestheils auch bei Quadrat's Methode (wie mich vielfache Erfahrung lehrte) nicht immer ganz gleich aussehende Produkte resultiren, anderntheils einmal durch Sättigung von Platinblausäure, die noch etwas Schwefelkupfer suspendirt enthielt, mit kohlensaurem Baryt Krystalle erhalten wurden, die sich durch eine tiefe glänzende bräunlichgelbe Farbe auszeichneten, bei welcher der zeisiggrüne Axenschimmer fast ganz zurücktrat, dagegen der blaue Flächenschiller, complementär gehoben, besonders hervortrat. Den sonstigen Eigenschaften des Salzes, wie sie Quadrat gefunden, habe ich nichts besonderes hinzuzufügen. Beim Erwärmen auf $+100^{0}$ C. wird das Salz schön bräunlich-orangefarben und undurchsichtig, wobei es genau die Hälfte seines Wassers verliert, der blaue Schiller aber bleibt. Schon über Schwefelsäure verliert es langsam diese erste Hälfte seines Wassers. Bei $+140^{0}$ bis $+150^{0}$ C. verliert es alles Wasser und wird rein weiss mit einem Stich ins Grünliche, oder mit schwachen indigoblauen Streifen durchzogen. In diesem Zustande ist es äusserst empfindlich gegen Feuch-

tigkeit, und muss bedeckt rasch gewogen werden; angehaucht läuft es sofort mit der tiefsten Feuerfarbe an. Die Analysen machte ich zum Theil nach der Methode von Quadrat, nämlich durch mehrmaliges Ausglühen mit Salpetersäure, Zerreiben des Rückstandes von Baryt und Platin, Auskochen mit verdünnter Salpetersäure, Abfiltriren des Platins und Fällen des Baryts mit Schwefelsäure. Diese Methode giebt nur bei grosser Vorsicht *annähernde* Resultate, denn erstens decrepitirt das vorläufig für sich geglühte Salz beim Befeuchten mit Salpetersäure und Glühen immer mehr oder weniger heftig, indem der Kohlenstoff durch das Barytnitrat verbrennt; nur bei sehr geräumigen Tiegeln ist Verlust zu vermeiden*); zweitens ist der Glührückstand auch nach heftigem Glühen nie Platin und Baryt (wie man sich durch Wägen überzeugen kann, wo man immer mehr findet, als dem entspräche), sondern zum Theil Platinoxydbaryt. Deshalb darf man nicht mit Salzsäure auskochen, weil sich Platinoxyd lösen könnte, andererseits muss man befürchten, durch Säuren nicht allen Baryt auszuziehen. Dennoch weichen meine auf diese Art angestellten Versuche von der Quadrat'schen Formel $Pt_5Cy_{11}Ba_6 + 22HO$ weit genug ab, und nähern sich der Formel $PtCy_2Ba + 2HO + 2HO$ hinlänglich, um letztere weitaus wahrscheinlicher zu machen. Das aus Platinblausäure bereitete Salz analysirte ich durch Fällen mit kaustischem und kohlensaurem Ammoniak, Abfiltriren, Waschen und Glühen des kohlensauren Baryts und Eindampfen des Filtrats im Wasserbade zur Trockne, worauf der Rückstand (Ammoniumplatincyanür) möglichst ohne Verlust in den Platintiegel gebracht und geglüht das Platin ergab.

Die analytischen Resultate sind nun folgende:

VII. 0,8515 Grm. ausgezeichnete Krystalle nach Quadrat bereitet (in dessen eigenem Laboratorium zu Brünn) verloren bei + 200° C. 0,1245 Grm. = 14,62 p. C. Wasser.

---

*) Auch ist der Verlust desto grösser, je grössere Quantitäten man zur Analyse nimmt.

Dieselben gaben mit Salpetersäure geglüht und ferner nach obiger Angabe behandelt 0,3225 Grm. = 37,87 p. C. Platin und 0,379 Grm. BaO, SO_3, entsprechend 26,24 p. C. Baryum.

VIII. 2,952 Grm. Salz nach Quadrat (andere Bereitung) in kleinen aber reinen Krystallen verloren bei $+100^0$ C. 0,216 Grm. = 7,32 p. C., bei $+165^0$ C. 0,208 Grm. = 7,04 p. C.; im Ganzen daher 0,424 Grm. = 14,36 p. C. Wasser. Die Analyse durch Glühen mit Salpetersäure ging trotz aller Vorsicht verloren.

IX. 2,735 Grm. von der vorigen Substanz gaben bei $+170^0$ C. 0,394 Grm. = 14,41 p. C. Wasser und 1,035 Platin = 37,84 p. C. Die Baryumbestimmung ward durch einen Unfall vereitelt.

X. 2,5825 Grm. (schöne lichtgelbe Krystalle aus Platincyanwasserstoff und kohlensaurem Baryt bereitet) gaben bei $+100^0$ C. 0,190 Grm. = 7,36 p. C., bei $+190^0$ C. 0,180 Grm. = 6,97 p. C. Wasser; im Ganzen 0,370 Grm. = 14,33 p. C.

XI. 2,5785 Grm. desselben Materials gaben bei $+100^0$ C. 0,185 Grm. = 7,17 p. C., bei $+190^0$ C. 0,182 Grm. = 7,06 p. C. Wasser; im Ganzen also 0,367 Grm. = 14,23 p. C.

XII. 2,854 Grm. desselben Produktes wie X. und XI. gaben durch Fällung mit Ammoniumoxyd und Carbonat, Filtriren, Eindampfen und Glühen 1,104 Grm. Platin = 38,68 p. C. Der kohlensaure Baryt wog 1,0965 Grm., entsprechend 26,78 p. C. Baryum.

Die Vergleichung mit der Theorie steht nun also:

Berechnet nach Quadrat. $Ba_6Pt_5Cy_{11}+22HO$			Berechnet. $BaPtCy_2+2HO+2Aq$		
Pt	= 495	= 35,53		99	= 38,67
Cy	= 286	= —		52	= —
Ba	= 414	= 28,72		60	= 26,95
HO	= 198	= 14,21	36 =	18	= 7,03 } 14,06
				18	= 7,03
	1393			256	

Gefunden. a) Salz nach Quadrat.	Gefunden. b) Salz aus $HPtCy_2$.
37,87 — 37,84	38,68
—	—
26,24	26,74
14,62 — 7,04 / 7,32 } 14,36 — 14,41	6,97 / 7,36 } 14,33 — 7,06 / 7,17 } 14,23

Ich glaube, diese Zahlen, wenn auch gewiss in geschickteren Händen grösserer Genauigkeit fähig, reichen wohl hin zu zeigen, dass unser Salz unter allen Umständen der Formel $PtCy_2Ba + 2HO + 2Aq$ entspricht.

Da das Baryumplatincyanür von allen hierher gehörigen Verbindungen am leichtesten krystallisirt (es braucht bei $+16^0$ C. nach Quadrat 33 Theile Wasser zur Lösung), so dient es wohl am zweckmässigsten, um sich die übrigen Salze schnell und rein zu bereiten, indem man eine abgewogene Quantität desselben durch eine genaue äquivalente Menge des betreffenden Sulfates oder Carbonates fällt, und das Filtrat ohne weiters zum Krystallisiren hinstellt. Ich habe auf diese Art immer Lösungen erhalten, die, bis zum letzten Tropfen verdunstend, reines Salz hinterliessen. Nur ein lästiger Theil ist bei der Bereitung des Baryumsalzes, nämlich das vollständige Auswaschen des Kupferplatincyanürs, welches bei nur einigermassen grösseren Quantitäten (über 100 Grm.) wegen der schleimigen Beschaffenheit dieses Produktes wochenlang dauert. Decantiren geht nicht an, weil sich der betreffende Körper nur aus Salzlösungen klar setzt, in reinem Wasser aber immer zum grossen Theile suspendirt bleibt. Ich habe direct aus Kaliumplatincyanür die Baryumverbindung auf folgende Weise in kürzester Zeit ganz rein erhalten. Man löst das Kaliumsalz in möglichst wenig kaltem (oder mässig warmem) Wasser und fügt zuerst (unter Vermeidung übermässigen Erwärmens, was Platincyanür ausscheiden würde) eine äquivalente Menge reiner Schwefelsäure (auf 100 Salz 23 Säurehydrat) und dann das 10fache Volumen starken (80procentigen) Alkohol hinzu; Zusatz von etwas Aether befördert die vollständige Fällung des Kalisulfates. Man stellt die Mischung auf einige Stunden in kaltes Wasser; das schwefelsaure Kali setzt sich fast gänzlich ab, die

abfiltrirte Flüssigkeit wird auf $^1/_3$ abdestillirt, mit Wasser vermischt und kochend mit kohlensaurem Baryt gesättigt Das Produkt ist vollkommen rein, denn' die Spuren von Kalisalz, die der Alkohol aufnimmt, bleiben vollkommen in der Mutterlauge. Schon Quadrat fand, dass aus Kaliumplatincyanür vermittelst Weingeist und Schwefelsäure ziegelrothe zerfliessliche Nadeln erhalten werden, ohne jedoch zu erkennen, dass diese Platincyanwasserstoff sind.

Strontiumplatincyanür.

Quadrat erhielt dieses Salz durch Kochen der Kupferverbindung mit Strontianwasser in gelben Blättchen, die beim Erhitzen blaugrün, hernach gelbroth wurden; eine Analyse stellte er nicht an. Wir werden gleich sehen, dass die von Quadrat gesehene Form dieses Salzes nicht seine gewöhnliche ist. Als ich mich schon vor längerer Zeit vergeblich bemühte, durch Vermittlung des Kupfersalzes das schöne kupferrothe Salz, welches Knop für Kaliumplatinsesquicyanid bestimmte, L. Gmelin aber für Dicyanid hält, in die entsprechenden Baryum-, Strontium-, Calcium- u. s. w. Verbindungen zu überführen, ganz so wie Quadrat bei den Cyanürverbindungen that, erhielt ich durch Kochen des schön grünen Niederschlages, den das kupferrothe Sesquicyanid in Kupfersalzen giebt, mit unzureichendem Strontianwasser ein Salz in grossen milchweissen, perlglänzenden Krystallblättern, das ich ohne weiteres für Strontiumplatinsesquicyanid nahm, da das Monocyanid nach Quadrat gelb sein sollte; als ich jedoch reinen, aus Kupferplatincyanür bereiteten Platincyanwasserstoff mit kohlensaurem Strontian kochend sättigte und die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdampfen liess, sah ich zu meinem nicht geringen Erstaunen grosse dicke Tafeln anschiessen, ganz von der schönen Milch- oder Perlfarbe des vermeinten Cyanids, welches nun freilich als Cyanür sich erwies. Jene grossen Krystalle waren im Vacuum vollkommen milchfarben, an der Luft nahmen sie bald durch und durch einen zarten violettlichen Ton an. Bei einer zweiten Bereitung in viel grösserer Quantität. jedoch mit nicht ganz reinem Platincyan-

wasserstoff, erhielt ich eine Masse Krystalle von mehr prismatischem Habitus und gelblicher Farbe, jedoch mit violettem, milchigem Schimmer in axialer Richtung; aus der Mutterlauge dieser letzteren Krystalle (welche offenbar eine, wiewohl geringe, Menge Strontiumrhodanür enthielt, da sie, mit eisenhaltigem Bittersalz gefällt, nach einiger Zeit lichtblutroth gefärbt wurde) schossen im Exsiccator noch zahlreiche, vollkommen farblose, durchsichtige Krystalle an, die in axialer Richtung schönen rothvioletten Milchschein zeigen, und in ihrer Gestalt ganz der gewöhnlichsten Arragonitcombination (Prisma, Doma und verticales Pinakoid) gleichen, daher wohl orthorhombisch sind. Es ist daher das Strontiumplatincyanür ohne Zweifel in reinem Zustande wasserhell; dass es sich mir meistens in trüben Krystallen zeigte, ist um nichts sonderbarer, als das Eintreffen derselben Erscheinung (bald wasserhelle, bald trübe Krystalle) bei so vielen anderen Salzen. Endlich bereitete ich das Salz auch durch Kochen von Kupferplatincyanür (aus Kaliumplatincyanür und Kupfervitriol) mit Strontianwasser, und erhielt wieder (wie aus dem Cyanidsalze) weisse perlglänzende Blätter. Nur bildete sich mir im letzten Falle ringsherum eine Kruste undeutlicher gelber Krystalle, die jedoch, auf Papier gelegt, über Nacht weiss wurden, so dass ich nicht einmal bestimmen konnte, ob das gelbe Salz mehr oder weniger Wasser enthält als das weisse. Wahrscheinlich begünstigt der kleine Ueberschuss von Strontian, der im letzten Falle selbst bei Anwendung von Kohlensäure zurückbleibt, die Bildung eines andern Hydrates.

Die schönen milchfarbigen oder auch durchsichtigen Krystalle aller angeführten Bereitungen werden über Schwefelsäure im Exsiccator binnen 24 Stunden prachtvoll purpurviolett, wie eine Lösung von übermangansaurem Kali, und nehmen zugleich einen goldgrünen metallischen Oberflächenschiller an; diese Veränderung ist jedoch nur oberflächlich, denn an freier Luft nehmen die Krystalle in wenigen Tagen wieder vollkommen ihr früheres Ansehen an. Auch eine Lösung des Salzes in heissen Gefässen umgeschwenkt, überzieht diese mit violettpur-

purner, goldgrünglänzender Kruste. Ohne Zweifel entspricht dieser Farbe eine eigene Hydratationsstufe, und bei genügendem Material nebst etwas Geduld dürfte es gelingen, sie in Krystallen zu erhalten; ich will dies später nachholen, wenigstens den Wassergehalt des purpurnen Salzes bestimmen. Bei + 100° C. wird das Salz durch und durch trüb und nimmt eine tiefe Orangenfarbe an, tiefer als das trockene Baryumsalz, zugleich geht der goldgrüne Flächenschiller in einen lasurblauen über. Bei + 150° wird das Salz weiss und wasserfrei, ist jedoch wie das Baryumsalz unter denselben Umständen so empfindlich gegen Feuchtigkeit, dass es, angehaucht, im Momente schwärzlich purpurfarben anläuft.

Die Analyse geschah, wie (zum Theil) beim Baryumsalz, durch Fällen mit Ammoniumoxyd und Carbonat, Wägen des Niederschlages und Glühen des eingedampften Filtrates. Die analytischen Data sind folgende:

XIII. 2,208 Grm. lufttrocknes Salz, aus Platincyanwasserstoff bereitet, in grossen milchweissen Tafeln, verloren bei + 100° C. 0,258 Grm. = 11,68 p. C., bei + 215° C. 0,180 Grm. = 8,16 p. C.; im Ganzen 0,438 Grm. = 19,84 p. C. Wasser.

XIV. 2,103 Grm. von derselben Bereitung blieben über Nacht bei bedecktem Tiegel im Exsiccator, und waren Morgens mit einer zarten, prachtvoll purpurvioletten Haut von goldgrünem Metallglanze überlaufen. Eine Partie dieser veränderten Krystalle in ein Röhrchen mit gut schliessendem Korke gefüllt, war Tags darauf wieder violettlich-milchfarben und vom früheren Glanze. Obige 2,103 Grm. verloren bei + 240° C. 0,393 Grm. = 18,69 p. C. Wasser. Die Analyse wie gesagt; Platin ging verloren. SrO CO_2 wog 0,652 Grm. = 18,43 p. C. Strontium.

XV. 1,596 Grm. Salz von anderer Bereitung, etwas gelblich und feucht, gab bei + 100° C. 0,206 Grm. = 12,91 p. C., bei + 200° C. 0,113 Grm. = 7,08 p. C.; im Ganzen 0,319 Grm. = 19,99 p. C. Wasser; ausserdem 0,650 Grm. Platin = 40,73 p. C.

XVI. 1,9585 Grm. Salz nach Quadrat bereitet, entliessen bei + 100° C. 0,231 Grm. = 11,79 p. C., bei + 220° C. 0,1545 Grm. = 7,89 p. C.; im Ganzen 0,3855 Grm, = 19,68 p. C. Wasser. Das Platin wog 0,800 Grm. = 40,85 p. C.; der kohlensaure Strontian wog 0,6015 Grm. = 10,26 p. C. Strontium.

Berechnet. $SrPtCy_2 + 2HO + 3Aq$			Gefunden.
Pt	= 99	= 41,25	40,85 — 40,73
Cy	= 52	= —	—
Sr	= 44	= 18,33	18,26 — 18,43
2HO	= 18	= 7,50 } 18,75	8,16 } 19,84 — 7,89 } 19,68 — 7,08 } 19,99 —
3Aq	= 27	= 11,25	11,68 — 11,79 — 12,91 — 18,69
	240		

Da Quadrat das vorstehend beschriebene Salz nicht analysirt hat, so kann auch kein Vergleich zwischen seiner Formel und meinen Resultaten stattfinden, ausser wenn man meine Zahlen auf wasserfreies Salz reducirt.

In No. XIV. entsprechen die 2,103 Grm. Krystalle 1,710 Grm. wasserfreien Salzes; daraus wurden erhalten 0,652 Grm. SrO, CO_2, entsprechend 22,62 p. C. Strontium in wasserfreiem Produkte.

In No. XV. gaben 1,596 Grm. Krystalle 1,277 wasserfreies Salz, darinnen 0.650 Grm. Platin, entsprechend 50,90 p. C. desselben.

In No. XVI. gaben 1,9585 Grm. Krystalle 1,573 wasserfreies Salz, davon resultirten 0,800 Grm. Platin = 50,86 p. C. des wasserfreien Salzes und 0,6015 Grm. SrO, CO_2 = 22,75 p. C. desselben.

Der Vergleich steht nun also:

Nach $SrPtCy_2$			Gefunden.	Nach $Sr_6Pt_5Cy_{11}$	
Pt	= 99	= 50,77	50,86 — 50,90	495	= 45,37
Cy	= 52	= —	—	286	= —
Sr	= 44	= 22,56	22,62 — 22,75	264	= 25,26
	195			1045	

Gewiss merkwürdig ist der Reichthum dieses Salzes an verschiedenen Hydratationsstufen; mit Bestimmtheit kann man wenigstens vier derselben annehmen: eine gelbe, blauschillernde, die Quadrat erhielt, und ich wenigstens zu Gesichte bekam; die farblose mit violettem

axialem Scheine, hier analysirt und beschrieben; die purpurne mit Goldglanze; die orangenbraune mit blauem Schiller (bei 100°). Sicherlich müsste es bei hinlänglichem Material gelingen, alle in Krystallen zu erhalten.

Calciumplatincyanür.

Auch dieses bereits von Quadrat beschriebene und analysirte Salz habe ich sowohl nach der Quadrat'schen Methode (aus Kupferplatincyanür und Aetzkalk) als auch durch Sättigung von Platincyanwasserstoff mit kohlensaurem Kalk dargestellt. Ich muss gestehen, dass ich letzterer Methode, was Schnelligkeit und Reinheit betrifft, den Vorzug gebe, namentlich da man sich — wie oben beim Baryumsalze gezeigt worden — den Platincyanwasserstoff direct aus Kaliumplatincyanür durch Schwefelsäure und Weingeist so rein darstellen kann, als er überhaupt nur zu dieser Operation nöthig ist. Als ich eine beträchtliche Quantität, nach der zweiten Methode bereitet, in einer tiefen Schale verdunsten liess, erhielt ich, ausser gelben Krystallkrusten, die ringsum den Rand bedeckten, am Boden eine Anzahl prächtiger Krystalldrusen, bestehend aus concentrisch gruppirten Prismen von nahezu 25 Millim. Länge, an Schönheit des Trichroismus dem Baryumsalz wenig nachgebend, nur mit mehr grünlichem Grundton als letzteres. Die farbigen Säume an Gegenständen gesehen, durch die Prismenkanten dieses und noch mehr des Baryumsalzes, schienen mir sehr breit und lebhaft, doch mag ich — da hier nur Messungen Werth haben — nichts bestimmteres darüber aussagen.

Das nach Quadrat dargestellte Salz bildete Krusten, locker zusammengewebt aus schwefelgelben oder bräunlichgelben Nadeln; doch erhielt ich aus Platinblausäure ähnliche Produkte, weshalb der Unterschied als zufällig zu betrachten sein wird.

Bei + 100° C. wird das Salz blassrosenroth, bei + 150° C. weiss und wasserfrei. Eine concentrirte Lösung des Salzes, auf heissen Flächen rasch verdampft, giebt ihnen einen tiefrosenrothen Ueberzug; durch Abdampfen der gesättigten Lösung etwas unter + 100° C. dürfte wohl die rosenrothe

Verbindung ($CaPtCy_2 + 2HO$) in Krystallen zu erhalten sein. Die gelbe Verbindung ist

$$CaPtCy_2 + 2HO + 3Aq.$$

Man sieht, dass die Formeln des Strontium- und Calciumsalzes genau correspondiren. Darauf bezügliche krystallographische Untersuchungen dürften von Interesse sein. Die Analyse wurde ganz so durchgeführt, wie beim Strontium- und zum Theile beim Baryumsalz.

XVII. 2,005 Grm. lufttrockne Krystalle (aus Platincyanwasserstoff bereitet) gaben bei + 100° C. 0,2635 Grm. = 13,14 p. C., bei +220° C. 0,158 Grm. = 7,88 p. C. Wasser; im Ganzen also 0,4215 Grm. = 21,02 p. C.

Dieselbe Quantität Salz gab 0,905 Grm. Platin = 45,14 p. C. und 0,4575 Grm. CaO, CO_2 = 9,13 p. C. Calcium.

XVIII. 2,100 Grm. Salz derselben Bereitung gaben bei +100° C. 0,274 Grm. = 13,05 p. C., bei +200° C. noch 0,163 Grm. = 7,76 p. C. Wasser ab; im Ganzen daher 0,437 Grm. = 20,81 p. C.

CaO, CO_2 wog 0,485 Grm. = 9,24 p. C. Calcium.

XIX. 1,7285 Grm. Salz nach Quadrat bereitet gaben bei + 100° C. 0,2315 Grm. = 13,39 p. C., bei + 215° C. 0,131 Grm. = 7,58 p. C.; im Ganzen also 0,3625 Grm. = 20,97 p. C. an Wasser. Der kohlensaure Kalk wog 0,403 Grm., entsprechend 9,32 p. C. Calcium, das Platin wog 0,786 Grm. = 45,47 p. C.

Die Zusammenstellung der Resultate mit der Theorie lautet nun also:

	Berechnet.		Gefunden.			Ber. n. Quadrat.
	$CaPtCy_2+2HO+3Aq$					$Ca_6Pt_5Cy_{11}+27HO$
Pt	= 99 = 45,83		45,47 — 45,14			495 = 43,27
Cy	= 52 = —		—			286 = —
Ca	= 20 = 9,26		9,13 — 9,32 — 9,24			120 = 10,49
HO	= 18 = 8,33	20,83	7,58 } 21,08	7,58 } 20,97	7,76 } 20.81	243 = 21,24
Aq	= 27 = 12,50		13,14	13,39	13,05	
	216					1144

Magnesiumplatincyanür.

Bei den ausgezeichneten Eigenschaften dieser Verbindung schien es mir von Interesse, ihre Zusammensetzung so scharf als möglich zu bestimmen, um keinen Zweifel übrig zu lassen. Leider ist mir dies nicht gelungen, wie man unten sehen wird, ohne dass ich jedoch den Grund anzugeben wüsste. Dies ist um so unangenehmer, als gerade hier in Quadrat's Zahlen Versehen vorgefallen sein müssen, die aus den gedruckten Daten nicht zu erklären sind.

Ich habe das Salz oft und auf alle mögliche Arten bereitet, zur Analyse auf folgende Art: Reines krystallisirtes Baryumplatincyanür (Substanz No. VIII. und IX.) wurde in Wasser gelöst, mit einem kleinen Ueberschuss von Bittersalz gefällt, die abgeklärte Flüssigkeit verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol, dem etwas Aether beigemischt war, extrahirt. Der Auszug wurde verdampft, der Rest in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und im Vacuum über Vitriolöl verdampft. Ich erhielt die bekannten prachtvollen Krystallrinden (tetragonale Prismen mit Endflächen und seltenen Flächen der Nebenpyramiden) mit etwa 2 bis 4 Millimeter dicken Krystallen. Die Sättigung von Platincyanwasserstoff mit kohlensaurer (nicht kaustischer) Magnesia bei Siedehitze giebt ganz genau dasselbe Produkt, wie das Fällen von Baryumplatincyanür mit Bittersalz oder das Eindampfen von Kaliumplatincyanür mit Bittersalz und Extrahiren mit Alkohol; analysirt habe ich zwar die Verbindung nicht, aber Aussehen, Verhalten und theoretische Gründe erlauben keinen Zweifel. Quadrat fand das so gebildete Salz blässer roth als das nach ihm bereitete, fast nur rosenroth; ich fand es im Gegentheil in allen Farbentönen tiefer, namentlich das heitere Goldgrün des Quadrat'schen Salzes war bei dem Platincyanwasserstoff-Produkt dunkel metallisch-grünblau.

Löst man das scharf entwässerte Salz in heissem absoluten Alkohol (wozu ziemlich viel erfordert wird), so krystallisirt beim Abkühlen ein die ganze Flüssigkeit erfüllendes Gewebe zarter, weisser, atlasglänzender Fasern;

bei Luftzutritt werden sie bald gelb und ziehen sich endlich zu karminrothen goldglänzenden Krystallkrusten zusammen. Löst man das trockene Salz in so viel Alkohol, dass beim Abkühlen nichts krystallisirt und lässt es auf einer flachen Schale in warmer trockener Luft verdampfen, so erhält man dünne citronengelbe Tafeln oder vielmehr Blätter mit schön blauem Flächenschiller; sie sind rectangulär und characteristisch fächerförmig gruppirt. Ich erhielt diese Verbindung oft, ohne jedoch für die Analyse zu sorgen; in letzter Zeit, da ich zur Analyse derselben schreiten wollte, war es mir unmöglich sie zu erhalten, offenbar in Folge feuchterer Luft (ich hatte die Krystalle immer im Winter in stark geheiztem trockenen Zimmer bekommen). Offenbar entsprechen die citronengelben Blätterbündel jener gelben Masse, in welche sich das rothe Salz bei etwa + 30—40° C. verwandelt, während jene asbestartigen Nadeln $MgPtCy_2 + 2HO$ sind — dasselbe Salz, in welches sich die rothen Krystalle bei + 100° C. verwandeln.

Quadrat fand in seinem Salze 18,69 p. C. Krystallwasser (bei + 100° C. entweichend) und 14,57 p. C. Hydratwasser (erst in hoher Temperatur schwindend), zusammen daher die bedeutende Menge von 33,26 p. C. Wasser. Zugleich aber giebt er die Formel

$$Mg_6Pt_5Cy_{11} + 8HO + 11\,Ap.$$

welche, nur 16,70 p. C. Wasser entspricht, aber 48,34 p. C. Platin verlangt, 5 p. C. mehr als der Wirklichkeit entspricht. Um 33 p. C. Wasser zu finden, müsste man die Formel $Pt_5Cy_{11}Mg_6 + 47HO$ nehmen, welche 33,15 p. C. Wasser aber nur 38,80 p. C. Platin giebt, von letzterem also 5 p. C. zu wenig. Ich vermag diesen Widerspruch nicht zu lösen und gebe nun meine Resultate.

XX. 1,419 Grm. schöne lufttrockene Krystalle verloren bei + 100° C. 0,259 Grm. = 18,25 p. C. Wasser, bei + 235° noch 0,100 Grm. = 7,05 p. C.; im Ganzen also 0,359 Grm. = 25,30 p. C. (Das Salz wird bei + 30—40° C. schwefelgelb, bei + 100° C. blassrosenroth, fasst weiss, bei 200° orangefarbig.) Das entwässerte Salz wurde für sich im bedeckten

Tiegel geglüht, wobei ich durch das Uhrglas, welches ich absichtlich zum Deckel nahm, sah, wie das Salz mehrere Minuten lang im lichtrothglühenden Tiegel sich kaum veränderte, sondern erst beim Ablegen des Deckels wie Zunder verglomm. Der Rückstand wiederholt mit Salpetersäure befeuchtet und geglüht, wog 0,7615 Grm. = 53,66 p. C.; nach der Theorie folgt für $PtCy_2Mg + 2HO + 5Aq$ an $Pt + MgO$ = 52,66 p. C. Die Masse wurde gerieben, mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht und aus der Flüssigkeit die Magnesia als Phosphat bestimmt. Pt wog 0,617 Grm. = 43,48 p. C.; $PO_5, 2MgO$ wog 0,380 Grm., entsprechend 5,79 p. C. Magnesium.

XXI. 1,797 Grm. minder deutliche lufttrockene Krystalle gaben bei + 100° C. 0,332 Grm. = 18,48 p. C., bei + 235° C. noch 0,116 Grm. = 6,45 p. C.; im Ganzen also 0,448 Grm. = 24,93 p. C. Wasser. Sie wurden gelöst, das Magnesium mit phosphorsaurem Natron, Salmiak und Ammoniak gefällt, das Filtrat mit viel Salmiak eingedampft, geglüht und der Rückstand mit Schwefelsäure ausgekocht, um dem Platinschwamm alle Phosphate zu entziehen.

Pt wog 0,790 Grm. = 43,96 p. C., $PO_5, 2MgO$ wog 0,460 Grm. = 5,53 p. C. Magnesium.

XXII. 1.6185 Grm. reine Krystalle verloren bei + 240° C. 0,4265 Grm. = 26,35 p. C. Wasser; da ich immerfort die angezeigten 33 p. C. Wasser suchte, so trockne ich noch einmal 3 Stunden lang bei + 300° C. — Das Salz blieb unverändert, verlor aber auch nicht ein Milligramm mehr.

Die obige Portion zuerst für sich verglommen, dann wiederholt und sehr vorsichtig mit Schwefelsäure geglüht, wog 1,158 Grm. = 71,55 p. C. Die Formel $MgPtCy_2 + 2HO + 5Aq$ verlangt

$Pt + MgO, SO_3$ = 70,35 p. C.

Das Platin durch Kochen mit angesäuertem Wasser *abgesondert* wog 0,702 Grm. = 43,37 p. C. Die pyrophos-

phorsaure Magnesia wog 0,401 Grm. = 5,36 p. C. Magnesium.

XXIII. 1,122 Grm. ausgesuchte Krystalle (lufttrocken) entliessen bei + 100° C. 0,207 Grm. = 18,45 p. C. bei + 240° C. weitere 0,093 Grm. = 8,29 p. C. Wasser; im Ganzen 0,300 Grm. = 26,74 p. C.

XXIV. 0,4835 Grm. der grössten und reinsten Krystalle verloren bei + 100° C. 0,0885 Grm. = 18,30 p. C., bei + 240° C. 0,0465 Grm. = 9,62 p. C., im Ganzen daher 0,135 Grm. = 27,92 p. C. Wasser.

Die Zusammenstellung der Zahlen ist nun folgende:

Berechnet. $MgPtCy_2 + 2HO + 5Aq$				Gefunden.						
Pt	= 99 =	43,81		43,48 —		43,96 —		43,37		
Cy	= 52 =	23,01		5,79 —		5,53 —		5,36		
Mg	= 12 =	5,31		7,05		6,45		8,29		— 26,35
HO	= 18 =	7,96	27,87		25,30		24,93		26,74	
Aq	= 45 =	19,91		18,25		18,48		18,45		— 27,92
	226 =	100,00								

Berechnet. $MgPtC_2y + 6HO$		
99 =	45,62	
52 =	23,96	
12 =	5,53	
18 =	8,30	24,89
36 =	16,59	
217 =	100,00	

Man sieht: die Platin- und Magnesium-Bestimmungen harmoniren mit der ersten Formel, nur die Wassergehalte sind zu klein; reducirt man aber die Platin- und Magnesiummenge auf die jeweilige Menge wasserfreien Salzes, so findet man

Berechnet. $MgPtCy_2$		Gefunden. (in der Ordnung wie oben)		
99 =	60,74	58,21 — 58,56 — 58,89	495 =	58,03
52 =	31,90		286 =	33,53
12 =	7,36	7,75 — 7,46 — 7,28	72 =	8,44
163 =	100,00		853 =	100,00

Der Magnesiumgehalt stimmt gut mit der ersten Formel, der Platingehalt weicht aber constant ab, nähert sich sogar der complicirteren Formel. Ich kann den Fehler weder in meinen Methoden noch in meinen Operationen finden und werde wiederholte Untersuchungen anstellen, um diese Differenz verschwinden zu machen. Uebrigens

zeigt der Ursprung aus einem Salze, das evident die Zusammensetzung $BaPtCy_2 + 4HO$ hat, hinlänglich, dass die Formel des Magnesiumsalzes keine andere sein kann, als die vorangestellte; auch hat Baumert auf Liebig's Veranlassung zwei Analysen des wasserfreien nach Quadrat bereiteten Salzes gemacht, welche 60,51 — 59,81 Pt und 7,38 — 7,28 Mg ergaben.*)

Herr Sectionsrath Haidinger hat in den Sitzungsberichten der kais. Akademie der Wissenschaften (math.-naturw. Cl. II, 20—24) eine Notiz über Magnesiumplatincyanür gegeben, wonach unter besonderen ungekannten Umständen neben den karminrothen goldgrünglänzenden quadratischen Prismen noch andere hexagonale Nadeln von morgenrother Körperfarbe und blauem Flächenschiller erhalten werden. Er gab später diesem Körper den Namen Aurorit. Ich habe diesen Körper nie so deutlich erhalten wie er dort beschrieben ist, sondern nur spurenweise, und auch das nur dann, wenn ich das Magnesiumsalz durch Eindampfen von Kaliumplatincyanür mit Bittersalz zur Trockne und Extrahiren mit Aetheralkohol darstellte; bei Darstellung des Magnesiumsalzes durch Fällung von Baryumplatincyanür mit Bittersalz erhielt ich den fraglichen Körper nicht. Ich habe allen Grund zu vermuthen, dass derselbe ein Doppelsalz von Kalium- mit Magnesiumplatincyanür ist; aus einer gütigen Mittheilung von Herrn Prof. Schrötter weiss ich, dass die hier abgehandelten Salze zahlreiche Doppel- ja Tripelverbindungen unter einander eingehen, über die wir wohl interessanten Mittheilungen von ihm entgegensehen dürfen.

Kupferplatincyanür.

Diese Verbindung entsteht jedesmal, so oft zu einer aufgelösten Platincyanür-Verbindung eine Kupfersalzlösung hinzugesetzt wird, in Gestalt eines voluminösen, bald blaugrünen, bald gelbgrünen Niederschlages, der sich aus einer, überschüssiges Kupfersalz enthaltenden Flüssigkeit binnen 24 Stunden ganz klar absetzt, aber nach mehrmaligem

*) *Liebig's* Ann. LXV, 250.

Decantiren und Aufgiessen von reinem Wasser in letzterem sich fein vertheilt, ohne selbst nach längstem Stehen vollkommen abzusitzen, so dass man zum Filtriren seine Zuflucht nehmen muss, welches aber bei nur einigermassen grösseren Quantitäten wochenlang dauert (wenn man nämlich bei überschüssig zugesetztem Kupfersalz so lange auswäscht, bis Reagentien das Filtrat nicht mehr verändern), da der Niederschlag fast noch mehr als Thonerdehydrat eine feste gelatinöse Schicht am Papiere bildet. Beim Trocknen schrumpft er ausserordentlich zusammen, zerspringt und verwandelt sich in glänzende, scharfkantige Fragmente von sattem Gras- bis Lauchgrün, welche aber zerrieben ein matt berggrünes Pulver geben. Das Salz hält hartnäckig hygroskopische Feuchtigkeit zurück, wie alle metallischen Doppelcyanüre (Berlinerblau z. B.) und muss zur Analyse bei $+150$ bis 180^0 C. getrocknet werden. In verschlossenen Gefässen bis zum Glühen erhitzt wird es tiefer grün, dann braun und verliert Cyan, welches entweichend mit schöner gelbgesäumter Purpurflamme verbrennt. Das entweichende Gas hat einen äusserst stechenden und angreifenden Geruch. Der Rückstand verglimmt bei Luftzutritt zu einem schwarzen Pulver (wohl Platin und Kupferoxyd). Dieses Pulver mit Salpetersäure gekocht, giebt an selbe Kupfer ab und Platinschwamm bleibt zurück, doch haben mich mehrfache Versuche überzeugt, dass es auf diese Weise fast unmöglich ist, alles Kupfer auszuziehen. Wiederholtes Abrauchen von Salpetersäure über dem verglommenen Pulver und Glühen des Restes, wie es Quadrat that, zerstört zwar wohl alle und jede Spur von Cyanür (oder Paracyanür), aber macht den geglühten Schwamm compact, dass er weder vom Tiegel zu trennen ist noch an kochende Säuren alles Kupfer abgiebt. Ich fand am besten die fein geriebene und gewogene Substanz in möglichst dünner Schicht auf einer flachen Platinschale zuerst bei gelinder Hitze verglimmen zu lassen, sie dann in der Muffel (bei sehr vorsichtigem Zuge) stärker und anhaltend zu glühen und endlich mit saurem schwefelsauren Kali zu schmelzen. In Wasser suspendirt und mit Chlorgas behandelt wird die Verbin-

dung sehr langsam angegriffen, wobei glänzende grüne Krystalle entstehen, die ich in meiner zweiten Abhandlung als Kupferplatinchlorocyanid beschreiben werde. Mit Schwefelsäurehydrat eine halbe Stunde gekocht, bleibt das Salz ganz unverändert, mit Schwefel- und Salpetersäure ebenso. Ich bemerke übrigens besonders, dass ich zu meinem Kupfersalze Kaliumplatincyanür nahm, dass nach Quadrat's (vielmehr Knop's erster) Methode bereitet und nur einmal umkrystallisirt war, daher der Formel $Pt_5Cy_{11}K_6$ entsprechen sollte.

XXV. Ein Versuch, das Salz nach Quadrat's Methode zu analysiren, gab von 0,607 Grm. Substanz 0,3398 Grm. Platin = 55,98 p. C.

XXVI. 1,002 Grm. Grm. Substanz verbrannt und mit Bisulphat geschmolzen, gaben 0,542 Grm. Platin = 54,09 p. C.

	Berechnet. $CuPtCy_2$		Gefunden.	Berechn. nach Quadrat. $Cu_6Pt_5Cy_{11}$	
Pt	= 99 =	54,10	(55,98 — 54,09	495 =	50,87
Cy	= 52 =	28,41	—	286 =	29.40
Cu	= 32 =	17,49	—	192 =	19,73
	183 =	100,00		973 =	100,00

Die vollkommene Uebereinstimmung der zweiten Analyse mit meiner Formel ist natürlich Zufall.

Die schöne lasurblaue Verbindung, die aus dem Kupfersalze durch wässeriges Ammoniak entsteht — gewässertes Ammoniocuprammon-Platincyanür — zu analysiren, hielt ich nach Knop und Quadrat für überflüssig, um so mehr, da auch Quadrat in ihr $CuPtCy_2$ und nicht $Cu_6Pt_5Cy_{11}$ annimmt.

Ich fand übrigens das Kupfersalz in neutralen und nicht allzu sauren Flüssigkeiten so unlöslich, dass ich es immer benütze, um den zahlreichen Mutterlaugen verschiedener Krystallisation die Spuren von Platincyanüren bequem und einfach zu entziehen. Bei Gegenwart von Barytsalzen u. dergl. nimmt man natürlich Kupferchlorid oder Nitrat zur Fällung. Die gesammelten Vorräthe von Kupfersalz verarbeitet man am besten zu Baryumsalz, da dieses so leicht krystallisirt.

Quecksilberplatincyanür.

Die Auflösung des Kaliumplatincyanürs giebt mit Sublimatlösung einen weissen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen anfangs weissen, jedoch bei steigendem Zusatz von Reagens erst gelb, dann grün, zuletzt schön blau werdenden Niederschlag, der in der Flüssigkeit tief gefärbt ist, beim Abfiltriren und Trocknen smalteblau wird, aber durch heisses Wasser immer blasser blau werdend, endlich eine graue Farbe annimmt. Schon Döbereiner lehrte uns diese Erscheinungen kennen und erklärte sie richtig dadurch, dass er die weisse Verbindung für Quecksilberplatincyanür, die blaue für dasselbe + salpetersaurem Quecksilberoxydul nahm, welches letztere jedoch durch heisses Wasser ausgezogen werden kann. Rammelsberg's Analyse hat später die Ansicht Döbereiner's über das blaue Salz vollkommen bestätigt, denn er fand für das blaue Salz die Formel $5PtCy_2Hg + Hg_2O, NO_5 + 10HO$ *). Das weisse Salz, welches Döbereiner zur Darstellung des Platincyanürs benutzte, ist, wenn ich nicht irre, noch nicht analysirt worden, denn Quadrat fand, dass beide Salze, dass weisse sowohl als das blaue, beim Trocknen zersetzt werden, indem Quecksilberkügelchen an den Wänden des Trockenapparates ansublimiren. Ich für meinen Theil fand, dass das blaue Salz, erhalten mit Quecksilberoxydulnitrat, durch Waschen mit heissem Wasser, wenn auch Schwefelwasserstoff die Waschwässer nicht mehr bräunt, nicht ganz vom Nitrate befreit werden kann. Das Salz bleibt immer blaugrau, was namentlich beim Trocknen zum Vorschein kommt. Setzt man das möglichst ausgewaschene Salz zerrieben auf einer flachen, mit einer Glasscheibe zugedeckten Schale in dünner Schichte einer Temperatur von + 200° bis 250° C. aus (im Sand- oder Luftbade), so wird das Salz allmählich schneeweiss, und die Glasplatte beschlägt mit feinen Quecksilberkügelchen. Streift man diese

*) Rammelsberg, Pogg. Ann. LXXIII, 117 und dies. Journ. XLI, 184.

ab, wenn das Salz ganz weiss geworden, und erhitzt nun beliebig lange bei gleicher Temperatur fort, so erscheint kein Beschlag mehr. Ueber + 300° C. bräunt sich das Salz schwach, doch ohne seine Zusammensetzung zu ändern, wie mich Analysen lehrten. Giebt man das so bereitete, vollkommen trockene Salz in einen mit einem Uhrgläschen bedeckten Platintiegel und erhitzt langsam bis zum Rothglühen, so sieht man Quecksilberdampf das Glas beschlagen, aber bald verschwinden, während Cyan entflieht, durch Geruch und Flamme erkennbar; dabei wird das weisse Salz zu gelbem Platincyanür, das mitten im mässig rothglühenden Tiegel minutenlang unverändert bleibt und erst bei lichter Rothgluth unter Cyanverlust zu einer schwarzen Masse wird, die an der Luft rasch zu Platinschwamm verglimmt.

Quadrat hat das Salz nicht analysirt, schliesst aber folgendermassen: Da das Kaliumsalz $K_6Pt_5Cy_{11} = 5KPtCy_2 + KCy$ ist, so müsste jedenfalls in der Flüssigkeit nach Ausfällung mit überschüssigem Quecksilberoxydulnitrat Cyanquecksilber vorkanden sein, wenn der Niederschlag nicht $Hg_6Pt_5Cy_{11}$, sondern $HgPtCy_2$ wäre; er konnte aber kein Cyanquecksilber finden. Man sieht, wodurch die Argumentation bedingt ist. Ich habe mein Salz aus der Kaliumverbindung Nr. I bereitet und wie oben behandelt. Das Salz war weiss, eine zweite Bereitung blassbräunlichgrau.

XXVII. 0,464 Grm. weisse Substanz gaben 0,178 Grm. Platin = 38,36 p. Ct.

XXVIII. 0,715 Grm. graue Substanz gaben 0,284 Grm. Platin = 39,72 p. C.

XXIX. 0,7359 Grm. graues Salz gaben 0,2925 Grm. Platin = 39,55 p. C.

	Berechnet. $HgPtCy_2$		Gefunden.	Berechnet. $Hg_6Pt_5Cy_{11}$	
Pt	= 99 =	39,44	38,36 — 39,72 — 39,55	495 =	35,68
Cy_2	= 52 =	20,72		286 =	20,71
Hg	= 100 =	39,84		600 =	43,45
	251 =	100,00		1381 =	100,00

Ueber die Zusammensetzung beider vorangehenden *Salze*, des Kupfer- und des Quecksilbersalzes, ist noch

Folgendes zu bemerken. Quadrat führt ausser seinen Analysen, welche ihm die Formel $Cu_6Pt_5Cy_{11}$ u. $Hg_6Pt_5Cy_{11}$ stützen helfen, auch noch den Umstand als Beweis für erstere Formel an, dass, bei der Zerlegung des ersten der beiden Salze durch Schwefelwasserstoff, Schwefelkupfer und Platinblausäure gebildet werde, zugleich aber Blausäure, am Geruche erkennbar, entweiche. Ich habe zwar diesen Umstand nicht beobachtet, doch dürfte wohl neben Schwefelwasserstoff der Geruch ein unsicheres Reagens auf Blausäure sein; stringenter scheint mir folgende Conclusion. Nach der Formel müsste die Menge der entwickelten Blausäure doch nicht ganz unbeträchtlich sein (2,8 p. C. trockene Säure); nun weiss man aber, dass Blausäure in einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit nicht die Luft berühren kann, ohne Rhodanwasserstoff zu geben, wie die Vauquelin'sche Blausäure (aus HgCy und SH) beweist; es müsste also ein aus dem Salze $Cu_6Pt_5Cy_{11}$ oder $Hg_6Pt_5Cy_{11}$ dargestellter Platincyanwasserstoff nebst den daraus bereiteten Salzen wohl immer Rhodanmetall enthalten. Ich aber habe äusserst oft Platincyanwasserstoff bereitet und nie bei reinen Materialien Rhodanreaction gefunden; so oft sie stattfand, zeigte sie auch das Kaliumplatincyanür, aus dem das Kupfersalz bereitet war. Ich glaube dieses Argument ist, obwohl secundär, doch nicht werthlos.

Platincyanür.

Dieser Körper wurde zuerst von Döbereiner durch sehr gelindes Glühen von Quecksilberplatincyanür in verschlossenen Gefässen als gelbgrünes, gegen Reagentien äusserst indifferentes Pulver dargestellt. Knop und Schnedermann zeigten, dass man ihn auch durch Erhitzen von wasserfreiem Kaliumplatincyanür mit Quecksilberchlorid erhalten kann, was am Ende auf die Methode von Döbereiner hinausläuft; wichtiger ist eine zweite von denselben aufgefundene Darstellungsweise dieses Körpers. Das auf trockenem Wege bereitete Platincyanür ist in Reagentien, namentlich in Cyanürlösungen vollkommen unlöslich, kann also nicht dazu dienen, Doppelcyanüre zu bereiten. Kocht man dagegen Kalium- oder Ammonium-

platincyanür längere Zeit mit Vitriolöl, so scheidet sich ein feurig orangengelber, schwerer, gelatinöser Körper aus, der in der Flüssigkeit, in der er gebildet wurde, ganz unlöslich ist, und gut aus derselben absitzt, in reinem Wasser jedoch sich so fein vertheilt, dass man eine Lösung zu haben glaubt, auch äusserst schlecht sich filtrirt. Dieser ist in Cyankalium, Ammonium u. s. w., leicht löslich und giebt so ein Mittel, sehr reine Salze darzustellen. Von kochendem Vitriolöl wird er erst nach längerer Zeit unter Entwickelung schwefliger Säure verändert (olivengrün gefärbt). Doch hält er immer etwas Kalisalze hartnäckig zurück, die auf keine Weise zu entziehen sind. Trocken (er schrumpft ganz unglaublich zusammen) bildet er glänzende, rothbraune, zersprungene Massen, wie Aloëharz oder Schellack, von orangebraunem Pulver.

Döbereiner fand in seinem Präparat 78—79 p. C. Platin, Knop in dem seinigen etwas über 76 p. C. Quadrat analysirte beide Produkte und fand in beiden nur resp. 71,7 und 72,8 p. C. Platin, was zunächst der Formel Pt_2Cy_3 entspräche, woraus dann folgen würde, dass dieser Körper ein Sesquicyanid, das Cyanür aber noch nicht dargestellt worden sei, wiewohl dem der Umstand widerspricht, dass er in Cyankalium gelöst wieder Kaliumplatincyanür giebt.

Ich habe das Knop'sche Produkt mehrfach dargestellt, und zugleich noch eine andere Methode benutzt, nämlich anhaltendes Erhitzen von reinem Ammoniumplatincyanür auf etwa + 300° C. im Sandbade. Die gelben Krystalle werden anfangs rein weiss (wasserfrei), dann erst fangen sie an gelb zu werden, wobei ein leichter betäubendstechender Dampf (Cyanammonium) entweicht. Zuletzt bleiben schöne schwefelgelbe Pseudomorphosen von Platincyanür zurück, die noch stärker erhitzt bei Luftzutritt verglimmen und deutliche Pseudomorphosen von Platinschwamm nach Ammoniumplatincyanür zurücklassen.

Auch beim Kochen von Platinblausäure mit Salpetersäure entsteht sehr reines Platincyanür, nebst anderen Producten, wovon jedoch erst in der nächsten Abhandlung gesprochen werden soll.

XXX. 0,298 Grm. aus Kaliumsalz durch Schwefelsäure, zuletzt mit Weingeist gewaschen, daher beim Trocknen porös und locker gelb geblieben, liessen 0,230 Grm. Platin = 77,18 p. C.

XXXI. 1,434 Grm. von anderer Bereitung (rothbraune glänzende Masse, Pulver orangenbraun) gaben 1,084 Grm. Platin = 75,59 p. C.

XXXII. 1,232 Grm. aus Knop'schem kupferrothem Ammoniumplatinsesquicyanide durch mehrstündiges Einkochen mit verdünnter Schwefelsäure bereitet, nass feurig citrongelb, trocken hornartig, matt rothbraun, liessen 0,927 Grm. Platin = 75,24 p. C.

XXXIII. 0,763 Grm. aus Knop'schem kupferrothem Kaliumplatinsesquicyanide durch Kochen mit Vitriolöl ausgeschieden, anfangs schön orangen-, dann unter Entwickelung von wenig schwefeliger Säure olivenfarben geworden, gaben 0,575 Grm. Platin = 76,36 p. C.

Dieser Körper wusch sich leicht aus, setzte sich aus reinem Wasser gut ab und lief nicht durch das Filter; in Cyankalium gelöst, gab er ganz reines Kaliumplatincyanür.

XXXIV. 0,4425 Grm. aus Ammoniumsalz durch Rösten bei + 300° C. bereitet, gaben 0,3365 Grm. Platin = 76,00 p. C. Das Salz hielt nach späterer Untersuchung etwas Chlorcalcium. Bei reinem Ammoniumsalz muss das erhaltene Cyanür wohl den normalen Platingehalt geben.

Berechnet.		Gefunden.
Pt_2Cy_3	Pt_9Cy_{11}	
198 = 71,94	891 = 75,70	75,24 — 75,59 — 76,05 — 76,36 — 77,18
78 = 28,26	286 = 24,30	—
276 = 100,00	1177 = 100,00	

Berechnet.	
$Pt_{10}Cy_{11}$	$PtCy$
990 = 77,59	99 = 79,20
286 = 22,41	26 = 20,80
1276 = 100,00	125 = 100,00

Man sieht, dass meine Resultate das Knop'sche (76—77 p. C. Pt.) bestätigen. Wollte man zu jeder Analyse eine Formel aufstellen, man müsste wohl ein Dutzend

Platincyanüre annehmen; alle obigen Produkte sind offenbar Cyanür mit 79,20 p. C. Platin, verunreinigt durch variable Mengen unauswaschbarer Beimengungen.

Schluss.

Da ich zu den Angaben Quadrat's über den Platincyanwasserstoff in analytischer Beziehung nichts nachzutragen wüsste, und die Beschreibung seiner verschiedenen merkwürdigen Derivate, die ich aufgefunden habe, so wie die des Aluminiumplatincyanürs und des prachtvoll krystallisirten Bleiplatincyanürs der nächsten Abhandlung vorbehalten will, so schliesse ich hiermit meine Mittheilung. Nur will ich noch kurz meine Ansicht über die vorliegenden Verbindungen resumiren; Quadrat hält in seinen Abhandlungen fest, dass zwei verschiedene Reihen von Platin-Doppelcyanüren bestehen, davon die eine $M_6Pt_5Cy_{11}$ die andere $MPtCy_2$ zur Zusammensetzung habe, und gründet seine Ueberzeugung theils auf seine Analysen, theils auf die Thatsache, dass er die aus Platincyanwasserstoff erzeugten „einfachen" Platincyanüre nicht nur chemisch, sondern auch physikalisch different von den „zusammengesetzten" denen der ersten Reihe fand. Ich habe beide Argumente geprüft; ich habe die Quadrat'schen Verbindungen theils nach seinen Methoden, theils aus Platincyanwasserstoff dargestellt und keine grösseren physikalischen Differenzen gefunden, als sie bei Salzen verschiedener Darstellungen nach derselben Methode vorkommen; ich habe die Analysen von beiden Arten Salzen nach verschiedenen Methoden wiederholt, und dabei Resultate erhalten, die zwar zum Theile weniger mit meinen Formeln stimmen, als Quadrat's Analysen zu seinen Formeln (wovon die Schuld in der doch nicht ganz leichten Reindarstellung dieser Verbindungen, liegen mag), aber doch jedenfalls genügen zu zeigen, dass für die von mir untersuchten Salze die Formeln, die ich gebe, die richtigen sind, während sie sich mit den Quadrat'schen durchaus nicht vertragen. Nur noch einen Umstand will ich berühren. In der angeführten Notiz von Quadrat (Liebig's *Annalen* LXV, 151) berichtet er, in seinen Salzen Schwefel-

cyanverbindungen gefunden zu haben, und erzählt zugleich, aus den Mutterlaugen der Baryum- und Magnesiumverbindungen krystallisirten zuletzt andere farblose Salze, die in Alkohol viel leichter löslich sind. Diese Verbindungen sind mir nie vorgekommen, und ich glaube, dass sie nichts als Baryum- und Magnesiumrhodanür waren, bedingt durch einen Schwefelcyangehalt des gleich ursprünglich angewendeten Cyankaliums, wie er bei Bereitung aus Pottasche, die Kalisulphat hält, unvermeidlich ist. Fällt man Kaliumsalz, das mit solchem Cyankalium bereitet, daher mit Rhodankalium verunreinigt ist, durch Kupfervitriol, so ist dem Kupferplatincyanür natürlich Kupferrhodanür beigemengt, und beim Kochen mit Baryt oder Magnesia wird die Rhodanverunreinigung auf beide letztere übertragen. Beim Arbeiten mit reinen Materialien erhielt ich nie eine Rhodanreaction.

Mögen nun competente Richter entscheiden, ob wirklich die von mir dargestellten Verbindungen identisch mit den Quadrat'schen seien, oder ob doch nicht unter Umständen Salze von der Formel $M_6Pt_5Cy_{11}$ entstehen, wiewohl ich letztere nach den Methoden, die ihr Entdecker angegeben, nicht erhielt. Auch wenn das Erstere der Fall sein sollte, was meine Ueberzeugung ist, so wird doch das Verdienst der Entdeckung derselben dadurch nicht geschmälert.

LI.

Beschreibung fünf neuer Meteoriten.

Von

J. Lawr. Smith.

(Im Auszuge aus Sillim Amer. Journ. (2.) XIX. No. 56, p. 153.)

1. *Meteoreisen aus der Grafsch. Tazewell, Ost-Tenessee.*

Dasselbe wurde entdeckt durch den Sohn eines Hrn. Rogers, welcher in der Nähe von Knoxville die Seite

eines Hügels pflügte und wegen seines hellen Klanges den Meteorit für Silber oder silberhaltig hielt. Ueber die Zeit seines Falles konnte nichts mit Bestimmtheit ermittelt werden. Prof. Mitchell in Knoxville brachte ihn an sich und von diesem erhielt ihn der Verfasser im August 1853.

Das Aeussere des 55 Pfund schweren Meteoriten ist abgeplattet, mit zahlreichen muschelartigen Einschnitten und drei ringförmigen Oeffnungen nahe an den äussersten Ecken desselben. Zwei oder drei Stellen auf der Oberfläche sind platt, als wenn hier einst andere Theile gesessen hätten, die mit der Zeit abgerostet wären und dann mit dem Hammer hätten abgeschlagen werden können. Wenn das Metall unversehrt ist, dann können wegen seiner Härte und Zähigkeit nicht die kleinsten Bruchstücke losgeschlagen oder abgesägt werden. (Der Verf. giebt eine Zeichnung von der Gestalt des Meteorits, auf welche wir verweisen).

Die Aussenseite ist mit Eisenoxyd in verschiedener Dicke bedeckt. Die Farbe des Meteoriten ist wegen des starken Nickelgehalts weiss, anpolirt und mit Salpetersäure heiss geäzt zeigen sich die schönsten Widmannstätt'schen Figuren. Spec. Gew. 7,88—7,91.

Folgendes sind die Zusammensetzungsbestandtheile dieses Meteoriten: 1. Nickeleisen, fast die ganze Masse ausmachend, 2. Schwefeleisen, FeS, 3. Schreibersit in den Spalten des Eisens und mit Kies gemengt von der Dicke eines Federmesserrückens bis zu den feinsten Partikelchen, 4. Olivin in geringer Menge, 5. Eisenchlorür in einer durch einen Schmiedehammer geöffneten Spalte, in welcher sich auch Schreibersit fand. Ausserdem fand sich noch ein kieseliges Mineral und eines in schwarzen abgerundeten Körnern, beide zu wenig, um sie genau analysiren zu können.

Das Nickeleisen, dessen spec. Gew. oben angeführt ist, wird durch kalte Säure nicht leicht, durch Salpetersäure stets erst nahe bei 100° C. angegriffen. Gegen

Kupfervitriol verhält es sich passiv, wiewohl nach einigen Stunden aus der Lösung Kupferflecken auf dem Eisen sich absetzen. In heisser Salpetersäure löst sich das Eisen völlig, in kochender Salzsäure unter Zurücklassung des Schreibersit und Entwickelung von Wasserstoff, nach langer Einwirkung zersetzt sich aber auch der Schreibersit und man bemerkt Phosphorwasserstoff.

Die Analyse gab folgende Resultate:

Fe	82,39	83,02
Ni	15,02	14,62
Co	0,43	0,50
Cu	0,09	0,06
P	0,16	0,19
Cl	—	0,02
S	—	0,08
$\dddot{Si}$	0,46	0,84
$\dot{Mg}$	—	0,24
	98,55	99,57

Berechnet man den Phosphorgehalt als Schreibersit, so besteht das Nickeleisen des Meteoriten aus 98,97 p. C. Nickeleisen und 1,03 p. C. Schreibersit und das Nickeleisen enthält 5 Atome Eisen auf 1 Atom Nickel d. h. 82,59 Eisen, 17,41 Nickel.

Das Schwefeleisen, welches an einigen Stellen den Meteorstein überzieht, hat nicht deutlich krystallinische Structur, grauen Metallglanz und 4,75 spec. Gew. Es besteht aus Einfach-Schwefeleisen, wie dies auch Rammelsberg von dem Kies auf dem Seelasger Eisen nachgewiesen hat.

Die Analyse lieferte

Fe	62.38
S	35,67
Ni	0,32
Cu	Spur
$\dddot{Si}$	0,56
$\dot{Ca}$	0,08

Magnetisch ist diese Schwefelverbindung viel weniger als Schreibersit.

Der Schreibersit ähnelt dem Magnetkies so, dass gewiss schon oft seine Anwesenheit in dem Meteoreisen mit der des Magnetkieses verwechselt worden sein mag, wenn man nicht näher untersucht hat. Er ist gelb bis gelblich-weiss, bisweilen grünlich, metallglänzend, von 7,017 spec. Gew. und 6 Härte; er wird leicht vom Magnet gezogen und behält Polarität bei, schmilzt vor dem Löthrohr leicht unter Chlorentwicklung und Schwärzung. Die Leichtigkeit, mit welcher der Magnet den Schreibersit aus grosser Entfernung anzieht, kann man als Unterscheidungsmittel vom Magnetkies benutzen, welcher nur in grosser Nähe gezogen wird. Salzsäure zersetzt das Mineral nur sehr langsam, Salpetersäure leicht. Die der Analyse unterworfenen Stücken wurden, mit Ausnahme eines einzigen, dadurch gewonnen, dass man den Meteorit mit Salzsäure digerirte, wobei der Schreibersit zurückblieb. Er lieferte folgende Zusammensetzung:

Fe	57,22	56,04	56,53
Ni	25,82	26,43	28,02
Co	0,32	0,41	0,28
Cu		Spuren	
P	13,92	—	14,86
$\dddot{Si}$	1,62		
$\dddot{Al}$	1,63		
Cl	0,13		
Zn	Spur		

Atomverhältnisse von:

P : Ni : Fe

1 : 2 : 4

Das Vorkommen des Schreibersits ist von grossem Interesse wegen seiner Zusammensetzung. Unter den irischen Mineralien ist noch kein Phosphormetall bekannt und man findet ihn dagegen in sehr vielen Meteoriten, wie sich der Verf. in Sammlungen überzeugte; dass man ihn nicht mehr beobachtet hat, als bisher, liegt nur in der Verwechslung mit Magnetkies. Der Verf. empfiehlt als Unterscheidungsmittel, entweder den Magnet in gehöriger Entfernung wirken zu lassen, oder die chemische Probe, indem man eine Spur des Minerals mit Soda und Salpeter

im Platinrohr schmilzt und dann das bekannte Magnesia-Ammoniak-Phosphat darstellt.

2. *Meteoreisen aus der Grfsch. Campbell, Tennessee.*

Dieses wurde im Juli 1853 in dem durch die engen Thäler der Cumberlands-Berge fliessenden Stinkfluss, Grafschaft Campbell, Tenn., aufgefunden und zwar durch einen Herrn Arnold, welcher es an Prof. Mitchell von Knoxville gab und durch letzteren kam es an den Verf.

Das Stück ist oval, $2^1/_4$ Zoll lang, $1^3/_4$ Z. breit und $^3/_4$ Z. dick, hat unregelmässige Oberfläche, einige Löcher darin und ist theils mit einer Eisenoxydkruste, theils mit einer dünnen kieselhaltigen Schicht überzogen.

Das Eisen der Masse war sehr zäh, stark krystallinisch und sah auf dem Bruch mit seinen kleinen Höhlungen wie das Eisen von Hommony-Creek aus; polirte Flächen gaben geäzt Widmannstättische Figuren. Es wägt $4^1/_2$ Unzen; sein spec. Gew. beträgt 7,05.

Zusammensetzung:

Fe	97,54
Ni	0,25
Co	0,6
C	1,50
P	0,12
$\dddot{S}i$	1,05
Cu	nicht bestimmbar
Cl	Spuren
	100,52

3. *Meteoreisen aus Coahuila, Mexico.*

Es wurde durch Lieut. Gouch mitgebracht, welcher es in Saltillo erhielt, und sollte aus dem Sancho-Staat, 50—60 Meilen von Santa Rosa nördlich von Coahuila entfernt, stammen. Der Lieut. Gouch sah es zuerst als Ambos gebrauchen, ursprünglich für die geographische und statistische Gesellschaft der Stadt Mexico bestimmt. Eine Zeichnung davon giebt der Verf. im Original. Es wägt 252 Pfund, wahrscheinlich aber sind schon einige

Stücke von ihm losgeschlagen. Die Oberfläche ist, wiewohl unregelmässig, doch glatt, hie und da verrostet. Spec. Gewicht 7,81. Sehr krystallinisch, leicht sägbar und völlig hämmerbar. Zeigt Widmannstätt'sche Figuren, ähnlich denen des Hauptmannsdörfer Eisens. Schreibersit ist darin sichtbar, aber mechanisch nicht zu entfernen, dagegen bleibt er in glänzenden Flittern nach Behandlung des Eisens mit Salzsäure zurück.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

Fe	95,82
Co	0,35
Ni	3,18
P	0,24
Cu	nicht bestimmbar
	99,59
= Nickeleisen	98,45
Schreibersit	1,55

Da wo dieses Eisen gefunden wurde, liegen noch andere ungeheure Stücke. Herr Weidner aus Freiberg giebt an, dass auf dem Wege nach den Parral-Gruben an der südwestlichen Ecke des Balson de Mapimi ein Meteorstein von 1 Tonne Gewicht (über 2000 Pfund) liege. Nach Dr. Berlandier befand sich (1827) bei der Hacienda Venagas ein Eisencylinder von 2,9 Fuss Länge und 10 Zoll Durchmesser, ganz ductil und nicht krystallinisch.

4. *Meteoreisen von Tucson, Mexico.*

Schon früher sind über diesen Meteorit Mittheilungen von Dr. J. L. Leconte gemacht worden (s. dies. Journal LXIV, pag. 119). Nachher hat Herr Bartlett Zeichnung davon geliefert, wovon der Verf. einen Abdruck mittheilt.

Die Masse ist zu einem Ambos gebraucht worden und wiegt ungefähr 600 Pfund bei einer Länge von 5 Fuss. Ihr Aeusseres ist ganz glatt, während der innere vom breiteren Schenkel herausragende Theil gezackt und rauh ist. Sie wurde ungefähr 20 Meilen abwärts von Tubac gefunden.

Nachmals brachte Lieut. J. G. Parke Stücke von der Masse von Tucson mit, von welchen einige verrostet,

andere mit Eisenchlorid bedeckt waren. Specifisches Gew. 6,52—6,91—7,13. Die Masse war porös und die Poren mit steinigem Mineral gefüllt, Widmannstätt'sche Figuren daher wenig zu entwickeln. Bei genauerer Betrachtung bestand der Meteorit aus einem metallischen und erdigen Theil, welcher letztere nicht von ersterem zu trennen war, ausgenommen einige Partikelchen Olivin, welche sich durch Säuren leicht zersetzen.

Die Zusammensetzung war:

Fe	85,54
Ni	8,55
Co	0,61
Cu	0,03
P	0,12
$\dddot{Cr}$	0,21
$\dot{Mg}$	2,04
$\dddot{Si}$	3,02
$\dddot{Al}$	Spur
= Nickeleisen	93,81
Chromeisen	0,41
Schreibersit	0,84
Olivin	5,06

Das Nickeleisen dieses Meteorsteins gleicht also dem des Atacama-Eisens und besteht nach obigen Resultaten aus 90,91 p. C. Eisen und 8,46 p. C. Nickel nebst 0,63 Kobalt.

Shepard hält den erdigen Theil dieses Meteorits für Chladnit (s. dies. Journ. LXIV, 120), aber da Chladnit als ein pyroxenähnliches Mineral nicht leicht durch Säuren zersetzt wird, jenes Mineral dagegen, so ist es wahrscheinlicher, dass dasselbe Olivin war.

5. *Meteoreisen von Chihuahua, Mexico.*

Dieses Eisen liegt nach einem Bericht des Mr. Bartlett bei der Hacienda de Concepcion, ungefähr 10 Meilen von Zapata. Es hat unregelmässige Gestalt (wie aus der dem Original beigefügten Zeichnung zu ersehen); seine grösste Höhe ist 46 Zoll, die grösste Breite

37 Zoll, der Umfang im dicksten Theil 8 Fuss 3 Zoll. Gewicht nach Herrn Urquida ungefähr 3853 Pfund. Eine Seite desselben ist angefüllt mit tiefen, meistens runden und verschieden grossen Höhlungen.

Der breiteste Theil ist weniger gezackt als die andern und enthält weniger Höhlungen, ist aber auch sehr unregelmässig.

In einem zweiten Aufsatz (Sillim. Journ. XIX, No. 57, pag. 322) bespricht der Verf. die Ansichten über den Ursprung der Meteorsteine und giebt derjenigen den Vorzug, welche die Meteorsteine vom Mond herleitet:

„Da der Mond der einzige grosse Körper im Raum ist, von welchem wir einige Kenntniss haben, und zwar Kenntnisse, welche den von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Meteoriten geforderten Bedingungen entsprechen. Durch vulkanische, zweifellos schon lange seitdem erloschene Thätigkeit wurden die Meteorsteine vom Mond ausgeworfen und da sie kein gasförmiges widerstrebendes Medium trafen, entfernten sie sich so weit, dass der Mond auf sie keine Attractionskraft mehr ausüben konnte. Das losgelöste Stück, welches eine allen Theilen des Mondes gemeinsame, aber durch die Schleuderkraft und durch neue Anziehungsbedingungen zur Erde mehr oder weniger modificirte Kreisbewegung und Kreisschnelligkeit besass, erlangte eine unabhängige, mehr oder weniger elliptische Bahn. Diese letztere, nothwendig bedeutend störenden Einflüssen unterworfen, mag früher oder später unsere Atmosphäre kreuzen und dann durch die Masse der Kugel gänzlich abgeschnitten werden."

LII.
Ueber Meteoreisen.

I. Analyse des Meteoreisens von Sonora.

Das früher von Shepard beschriebene (s. ds. Journ LXIV, p. 119) und von Dr J. L. Smith (s. d. vorstehende Abhandl.) analysirte Meteoreisen von Tuczon in Sonora hat A. F. Genth (Sillim. Journ. XX. No. 58, pag. 119) ebenfalls untersucht, und zwar Stücke, die Dr. Herrmann an die Akademie der Naturwissenschaften eingesendet hatte.

Im Allgemeinen waren die Eigenschaften des Meteoriten genau wie sie Shepard beschrieben hat, aber er löste sich leicht in Salpetersäure und fällte augenblicklich Metall aus der Lösung der Kupfersalze, das Eisen war demnach nicht passiv. Bei der Lösung in Salzsäure entwickelte sich nur ein wenig Kohlenwasserstoff, aber kein Gas, welches ammoniakalische Kupferchloridlösung fällt. Eine sehr geringe Menge Schreibersit schied sich als bräunliches Pulver aus.

Bei Verdampfen der salpetersauren Lösung und Befeuchten des Rückstandes mit Salzsäure löste sich Alles bis auf ein wenig kieselige Materie, die sich theilweis in heisser Soda löste, theilweis ungelöst blieb und ein labradoritähnliches Mineral zu sein schien. Der gelöste Antheil Kieselsäure stammte wohl von zersetztem Olivin ab.

Um Nickel und Kobalt genau zu bestimmen, wurde das Eisenoxyd nicht durch $\dot{\text{Ba}}\ddot{\text{C}}$ gefällt, sondern die Lösung, welche $\dddot{\bar{\text{F}}\text{e}}$, $\dot{\text{Co}}$, $\dot{\text{Ni}}$, $\dot{\text{Mg}}$ und einen Ueberschuss von Chlorammonium enthielt, mit Ammoniak siedend gefällt und gleich darauf mit Essigsäure angesäuert, gekocht und filtrirt.

Das Resultat der Analysen war:

	a.	b.	c.
Fe	83,472	—	83,637
Cu	0,008	—	—
Co	0,420	0,366	9,851
Ni	9,441	8,689	
Cr	—	—	0,174
$\dot{M}g$	2,593	2,030	2,147
$\dot{C}a$	0,463	0,550	—
$\dot{N}a$	—	—	0,174
$\dot{K}$	—	—	0,098
P	0,103	—	0,150
$\ddot{S}$	2,889	—	4,169
Labradorit?	1,046	—	

II. Neues Meteoreisen aus Chili.

Dieses Meteoreisen ist bemerkenswerth, weil es das erste Beispiel für das Vorkommen des regulinischen Blei's in meteorischen Massen liefert.

Dasselbe wurde nach der Mittheilung von R. P. Greg (Philos. Mag. X. No. 63, p. 12) von einem Herrn Greenwood am 26. Februar 1840 in der Wüste Tarapaca, 80 Meilen N.-O. von Talcahuaxo und 46 Meilen von Hemalga, gefunden; es ist nachher von Herrn G. Darlington mit folgendem Resultat analysirt:

	a.	b.
Fe	93,41	93,48
Ni	4,62	4,56
Co	0,36	0,37
Mn	0,20	0,18
Phosphorverbind.	1,21	1,26

Ob es Schreibersit enthält, ist fraglich, sonst aber ähnelt es in der Zusammensetzung den andern Meteoreisen. Es wägt die Masse über 17 Pfund, ihr spec. Gew. ist = 6,5. Für ein Meteoreisen ist es vielleicht ungewöhnlich weich und doch zeigt es keine Widmannstätt'schen Figuren.

Beim Zerschneiden desselben entdeckte Greg, dass *es keine* homogene Structur, sondern Höhlungen besitze

und dass in diesen Höhlungen *Blei* enthalten sei, theils in Gestalt kleiner Kügelchen, theils von Erbsengrösse. Nach Dr. Heddle, welcher das Metall genauer prüfte, ist es chemisch reines Blei, sobald die angelaufene Oberfläche, welche etwas Eisen, Thonerde und Spuren von Phosphor und Magnesia enthält, abgeschabt ist.

Ausserdem giebt es noch zwei andere Substanzen in den Höhlungen dieses Eisens, welche Dr. Heddle untersuchen wird.

Ueber das eigenthümliche Auftreten des Blei's im regulinischen Zustande macht sich der Verf. die Vorstellung, dass es ursprünglich mit Nickel und Kobalt eine Legirung gebildet habe und bei der Erhitzung des Meteorsteins vor oder bei seinem Fall ausgesaigert sein möge.

III. Ein neues Meteoreisen

ist im Herbst 1854 in dem Stadtgebiet Madoc, C. W., gefunden worden (Sillim. Journ. XIX. No. 57, p. 417). Die Masse ist im Rohen rectangulär und platt, aber sehr unregelmässig in der Figur. Die Oberfläche ist durch runde Vertiefungen bezeichnet, welche mit Rost ausgekleidet sind. Das Eisen ähnelt dem von Lockport sehr. Nach einer Analyse von Hunt (a. a. O.) enthält es 6,35 p. C. Nickel (ohne Kobalt). Es ist äusserst weich und hämmerbar und wie es scheint krystallinisch. Die Masse wägt 370 Pfund.

LIII.

Wiederholte Prüfung amerikanischer Mineralien.

Von

J. Lawr. Smith.

(Sillim. Amer. Journ. Vol. XX. No. 59, p. 242. Septbr. 1855.)

(Fortsetzung von Bd. LXIII, p. 462.)

Die nachstehenden Mittheilungen umfassen die Mineralien von der Wheatley-Grube in Pennsylvanien, deren geognostische Verhältnisse durch Hrn. Prof. H. D. Rogers näher auseinandergesetzt sind. Wir verweisen in dieser Beziehung auf das Original. Die Grube liegt bei Phönixville in der Grfsch. Chester und liefert so zahlreiche und ausgezeichnete Mineralien, dass z. B. nirgends mehr so prachtvolle Exemplare von Bleivitriol und Gelbbleierz angetroffen werden.

48. *Anglesit* (Bleivitriol).

Die Krystalle dieses Minerals sind bemerkenswerth durch ihre Grösse und Schönheit, manche wiegen $^1/_2$ Pfd. und sind so durchsichtig wie Bergkrystall. An beiden Enden ausgebildete gab es von $5^1/_2$ Zoll Länge und $1^1/_2$ Z. Dicke. Bisweilen sind die Krystalle voll Höhlungen und milchweiss, unterscheiden sich aber in der Zusammensetzung nicht von den durchsichtigen. Spec. Gew. 6,35.

Die Analyse des Anglesit wurde so vorgenommen, dass man das Mineral in citronsaurem Ammoniak löste.

Meistens findet sich das Mineral in Geoden des Bleiglanzes neben Hämatit, manchmal auch dicht eingebettet in Bleiglanz oder in einzelnen nadelförmigen Krystallen. Interessant ist ein Exemplar, an welchem ein platter Krystall, ungefähr von 1 Q.-Zoll Grösse, von einem zarten $1^1/_2$ *Zoll* langen Kalkspathkrystall mitten durchbohrt ist.

49. *Cerussit* (Bleispath).

Findet sich auch in schönen durchsichtigen Krystallen von 1 Zoll Länge und 1/2 Z. Dicke. Spec. Gew. 6,60.

Die Analyse gab in 100 Theilen:

$\dot{P}b$	84,76
$\ddot{C}$	16,38

$= \dot{P}b\ddot{C}$.

Vorkommen: ähnlich dem des Anglesits und mit ihm. Bisweilen hat das Mineral einen dünnen Ueberzug von Eisenoxyd und ist dann dunkelroth, bisweilen von Pyromorphit.

50. *Wulfenit* (Gelbbleierz).

Findet sich in schönen Krystallen von hellgelber bis hellrother Farbe; letztere verdanken ihre Farbe der Anwesenheit von Vanadinsäure. Spec. Gew. eines dunkelgelben Stücks = 6,95. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung für:

	Gelbe Variet.	Rothe Variet.
$\dddot{M}o$	38,68	37,47
$\dddot{V}$	—	1,28
$\dot{P}b$	60,48	60,30
	99,16	99,05

Spuren von Chrom sind kaum mit Sicherheit nachzuweisen und man hat daher mit Unrecht dieses Mineral als chrom-molybdänsaures Blei bezeichnet.

Wulfenit kommt allein oder neben Pyromorphit auf krystallisirtem und zelligem Quarz vor, bisweilen bildet er die Unterlage, auf welcher einzeln zerstreute Pyromorphitkrystalle sitzen; er ist auch begleitet von Vanadinbleierz.

51. *Vanadinbleierz* (Descloizit?).

Dieses Mineral wurde vor einem Jahre zuerst als dunkler krystallinischer Ueberzug auf einigen Quarzen und eisenschüssigen Thonen bemerkt. Unter dem Mikroskop besteht es aus linsenförmigen Krystallen, die zusammen-

gehäuft eine schwarz purpurfarbene Masse bilden, gegen das Licht hyazinthroth durchscheinend. Strich dunkelgelb.

Die Analyse lässt keine befriedigende Resultate erwarten, da das Mineral nicht rein zu erhalten war, indess sind folgendes die Zahlen in 100 Th.:

$\dddot{V}$	11,70
$\dddot{Mo}$	20,14
$\dot{Pb}$	55,01
$\dddot{\bar{Al}}$, $\dddot{\bar{Fe}}$, $\dddot{\bar{Mn}}$	5,90
$\dot{Cu}$	1,13
$\dot{H}$	2,94
Sand	2,21
	99,03

Zieht man für die vorhandene $\dddot{Mo}$ die nöthige Menge $\dot{Pb}$ als $\dot{Pb}\dddot{Mo}$ ab, so bleibt für die $\dddot{V}$ so viel $\dot{Pb}$ übrig, dass daraus nahezu die Verbindung $\dot{Pb}_2\dddot{V}$ sich berechnen lässt, d. h. ungefähr dem Descloizit entsprechend, wiewohl auch die Zusammensetzung letzteren Minerals schwerlich als über allen Zweifel erhaben betrachtet werden kann.

Es findet sich das Mineral nur in geringer Menge, begleitet von Braunstein und Wulfenit, auf letzterem oft aufsitzend.

52. *Pyromorphit.*

Findet sich in allen Schattirungen von Grün und Gelb sehr reichlich und in schönen Exemplaren, Krystalle von $^1/_2$ Zoll Durchmesser. Eine dunkelgrüne Varietät hatte ein spec. Gew. = 6,94.

53. *Mimeten* (Mimetesit, Mimetit).

Die wenigen gefundenen Exemplare dieses Minerals waren sehr schön, einige beinahe ganz farblos und völlig durchsichtig, andere citronengelb, gut ausgebildete hexagonale Prismen, bald dünn und haarförmig, bald kurz und breit. Es findet sich im Granit oder Quarz mit Pyromorphit so innig verwachsen, dass eine Grenzlinie zwischen beiden oft nicht zu entdecken ist. Daneben treten Bleiglanz und Bleispath auf.

Die Analyse gab folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{A}s$	23,17
Cl	2,39
$\dot{P}b$	67,05
Pb	6,99
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	0,14
	99,74

entsprechend:

90,21	$\dot{P}b_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{A}s$
9,38	PbCl

$$= 3.\dot{P}b_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{A}s + PbCl.$$

54. *Bleiglanz.*

Von allen Krystallformen des regulären Systems, begleitet von Quarz, Calcit, Flussspath. Theils dicht, theils zellig und zersetzt. Einige Exemplare cubischer und oktaëdrischer Krystalle bildeten mehrere Q.-Fuss grosse Platten, deren Oberfläche mit lauchgrünem Pyromorphit bedeckt war. Die äusserlich zersetzten und innerlich hellstahlgrauen Varietäten enthalten am meisten Silber, in den Höhlungen findet sich oft Schwefel.

55. *Kupfer.*

Findet sich gediegen in feinen Ueberzügen auf Hämatit oder Quarzkrystallen und bildet eine Schicht zwischen Hämatit und Kupferkies.

56, *Kupferkies.*

Kleine Tetraëder und Oktaëder lieferten bei der Analyse:

S	36,10
Cu	32,85
Fe	29,93
Pb	0,35
	99,23

57. *Malachit.* 58. *Azurit* (Kupferlasur).

Beide kommen mit Bleispath vor, der Malachit in faserigen und seidenglänzenden krystallinischen Massen, hellgrün und von 4,06 spec. Gewicht, die Kupferlasur in

schönen blauen Krystallen von 1/4 — 1/2 Zoll Durchmesser und 3,88 spec. Gewicht.

Die Analyse ergab:

	Für Malachit.	Für Lasur.
$\ddot{C}$	19,09	24,98
$\dot{C}u$	71,46	69,41
$\dot{H}$	9,02	5,84
$\dddot{\bar{F}}e$	0,12	
	$= \dot{C}u\ddot{C} + \dot{C}u\dot{H}$	$= 2\dot{C}u\ddot{C} + \dot{C}u\dot{H}$

59. *Zinkblende.*

Derb und krystallisirt. Dunkel haarbraun bis schwarz. In Flussspath, Kalkspath und Quarz, bisweilen zwischengelagert so, dass zu unterst Granit liegt, dann Quarz, darauf die Blende, auf dieser Kalkspath und endlich Flussspath.

Die Analyse ergab in 100 Theilen:

S	33,82
Zn	64,39
Cd	0,98
Cu	0,32
Pb	0,78
	100,29

60. *Galmei.*

In feinen seidenglänzenden Krystallen auf Flussspath, Blende und Kalkspath, manchmal blau und gelb gefärbt.

61. *Brauner Hämatit.*

Sehr verbreitet in dichten Massen, bisweilen auch nadelförmig. Ein Exemplar bestand aus:

$\dddot{\bar{F}}e$	80,32
$\dot{C}u$	0,94
$\dot{P}b$	1,51
$\dot{H}$	14,02
$\dddot{S}i$	3,42
	100,21

62. *Flussspath.*

Stets farblos und durchsichtig, gut krystallisirt. Bricht mit Kalkspath, Bleiglanz und Blende, von beiden letztern oft durchsetzt. Ein reines Stück von 3,15 spec. Gewicht enthielt 48,29 p. C. Fluor und 50,81 p. C. Calcium.

63. *Kalkspath.*

Bemerkenswerth sind eigenthümliche Krystallisationsformen, welche der Verf. durch Zeichnungen erläutert hat, auf die wir verweisen. Es sind unter diesen interessant sechsseitige Prismen mit dreiflächiger Endzuspitzung, in deren Innern ein Skalenoëder steckt, welches auf seiner Spitze einen Würfel von Flussspath trägt, so dass letzterer auf einer der Rhomboëderflächen der äussern Umgrenzung sichtbar ist.

64. *Schwefel.*

Kommt in Gestalt kleiner blass grünlichgelber durchsichtiger Krystalle vor, die in zelligem Bleiglanz vertheilt sind.

Die genannten Mineralien fanden sich in der bezeichneten Grube folgendermassen von oben nach unten vertheilt: in den ersten 30 Fuss viel Pyromorphit nebst etwas Bleiglanz und Bleispath, etwas tiefer herrschte Bleispath vor. In 120 Fuss Tiefe traten neben den genannten Bleiverbindungen Wulfenit und Anglesit auf, in 180 Fuss Tiefe kam das arseniksaure Salz vor, in 240 Fuss Blende, Galmei und Flussspath neben viel Dolomit, wenig Pyromorphit und Anglesit, während Bleiglanz das Haupterz bleibt. —

LIV.

Chemische Zusammensetzung der Granite im Südosten Irrlands.

Die Granite im S. O. Irrlands, d. h. in den Grafsch. Dublin, Carlow, Kilkenny, Wicklow und Wexford lassen sich nach Samuel Haughton (Phil. Mag. X. No. 63, p. 23) in zwei bestimmte Gruppen abtheilen, die nach ihren physikalischen Merkmalen folgende sind: 1) die Kette von Booterstown und Dalkey, Grfsch. Dublin, in N. N. O. zu S. S. W. Richtung bis Poulmounty, Grfsch. Carlow; 2) die isolirt auftretenden Granithügel in den Schiefern der Grfsch. Wicklow und Wexford, zwischen der mittleren Kette und der See und, wie es scheint, der Axe der mittleren Kette parallel.

Für eine Verschiedenheit des geologischen Alters dieser beiden Ketten sind bis jetzt noch keine entscheidenden Beweise geliefert und der Verf. ist nur im Laufe seiner chemischen Untersuchung irrischer Granite darauf gekommen, eine Verschiedenheit derselben aufzusuchen. Er glaubt sie gefunden zu haben in dem verschiedenen Gehalt an Alkalien: die Granite der mittleren Kette enthalten mehr Kali als Natron, die der östlichen Kette, der isolirten, mehr Natron als Kali. Dafür liefert der Verf. als Belege die Analysen der Granite folgender Fundstätten:

I. Aus der mittleren Kette.

1. *Dalkey*, Grfsch. Dublin. Spec. Gewicht 2,647. Feinkörnig mit schwarzem durchsichtigen Glimmer.

2. *Foxrock*. Grfsch. Dublin. Spec. Gewicht 2,638. Grobkörnig.

3. *Dreifelsengebirge*, Grfsch. Dublin. Spec. Gew. 2,652. Noch grobkörniger.

4. *Enniskerry*, Grfsch. Wicklow. Spec. Gewicht 2,633. Grobkörniger, mit Adern schwarzen Turmalins.

5. ***Ballyknocken***, Grfsch. Wicklow. Spec. Gew. **2,636.** Aus den Steinbrüchen von Blessington. Der beste Baustein in der Nähe Dublins.

6. ***Killballyhugh***, Grfsch. Carlow. Spec. Gewicht **2,616.** Feinkörnig.

7. ***Blackstairs***, Grfsch. Wexford. Spec. Gewicht **2,622.** Mittelkörnig.

8. ***Ballyleigh***, Grfsch. Wexford. Spec. Gew. **2,627.** Feinkörnig, aus der Nähe von der Poulmounty-Brücke.

II. Aus der Reihe der isolirten Granite.

1. ***Cushbawn***, Grfsch. Wicklow. Spec. Gew. **2,671.** Feinkörnig, enthält Hornblende neben Glimmer; das untersuchte Stück enthielt auch 1,34 p. C. $\dot{C}a\ddot{C}$.

2. ***Croghan Kinshela***, Grfsch. Wicklow. Spec. Gewicht **2,629.** Enthält Quarz, Feldspath und Chlorit, zufolge des grossen Natrongehalts scheint der Feldspath Albit zu sein.

3. ***Ballymoty***, Grfsch. Wexford. Spec. Gewicht **2,659.** Sehr feinkörnig.

4. ***Ballynamuddagh***, Grfsch. Wexford. Spec. Gew. **2,670.** Grobkörnig mit breiten schwarzen Glimmerblättern.

	I. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	II. 1.	2.	3.	4.
Si	70,38	73,0	70,28	74,24	70,82	73,24	73,20	73,28	70,32	80,24	66,60	68,56
Al	12,64	13,64	16,44	13,64	14,08	15,45	15,48	12,64	11,24	13,24	13,26	14,44
Fe	3,16	2,44	2,60	1,40	3,47	1,60	1,72	2,00	4,80	0,72	7,32	5,04
Ca	2,84	1,84	2,04	1,48	2,65	0,99	0,96	1,72	3,01	0,89	3,36	3,85
Mg	0,53	0,11	Spur		0,31		Spuren		0,73	Spur	1,22	0,43
K	5,90	4,21	5,79	3,95	4,64	4,59	4,80	4,70	2,27	0,40	2,31	2,78
Na	3,13	3,53	2,82	2,72	2,31	3,08	3,18	2,97	3,39	5,58	3,60	3,36
Glühverlust	1,16	1,20	—	1,20	1,39	1,20	—	1,04	1,62	—	2,34	1,00
	99,74	99,97	99,97	98,63	99,67	100,15	99,34	98,35	97,38	101,07	100,01	99,46

Um aus der rohen Analyse eines Granits die relativen Gemengtheile Feldspath, Glimmer und Quarz zu erfahren, stellt der Verf. folgende Rechnung an:

Wenn a bedeutet den Quotient aus dem Atomgewicht der $\dddot{Si}$ in dem procentigen Gehalt des Granits an Kieselsäure, b die Summe der Quotienten aus den Atomgewichten des $\dddot{\bar{Fe}}$ und $\dddot{\bar{Al}}$ in deren procentigen Gehalt im Granit, c die Summe der Quotienten aus den Atomgewichten von $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, $\dot{K}$ und $\dot{Na}$ in deren procentigen Gehalt, wenn ferner Q die Anzahl Atome Quarz; F die Anzahl Atome Feldspath und M die Anzahl Atome Glimmer, welche im Granit vorhanden sind, bedeuten, so ist

$$a = Q + 4F + 3M$$
$$b = F + 2M$$
$$c = F + M,$$

vorausgesetzt nämlich, dass der Granit nur aus Quarz, Feldspath und Glimmer (Margarodit) bestehe und dass Quarz $= \dddot{Si}$, Feldspath $= \dot{R}\dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}\dddot{Si}_3$ und Margarodit $= \dot{R}\dddot{Si} + 2\dddot{\bar{R}}\dddot{Si} + 2\dot{H}$ seien. Das Atomgewicht von Quarz ist bekanntlich $= 46$, das des Glimmers in diesen Graniten nach einer Reihe vom Verf. gegebener Analysen (s. dies. Journ. LXV, pag. 381) $= 305$ und das des Feldspaths lässt sich für die genannten Fälle aus der Differenz finden. Da a, b, c durch die Analyse gegeben sind, so kann man, nachdem Q, F, M gefunden sind, aus den Werthen der letztern wieder die entsprechende procentige Zusammensetzung finden, wenn man Q, F, M mit ihren betreffenden Atomgewichten multiplicirt. Es versteht sich von selbst, dass solche Berechnungen nicht beweisen, dass die Granite, auf die man sie anwendet, aus Quarz, Feldspath und Glimmer bestehen, denn Verbindungen anderer Mineralien können eben so gut die Analysen repräsentiren, und wenn man die Berechnung auf Granite anwendet, die ausser Quarz, Feldspath und Glimmer noch andere Mineralien enthalten, so wird man die Unrichtigkeit derselben leicht einsehen. Aber wenn die Voraussetzung von der Zusammensetzung des Granits aus den bekannten drei Gemengtheilen richtig ist, dann giebt die obige Methode gute Resultate. Die Gleichungen gelöst, erhält man:

$$Q = a + b - 5c$$
$$F = 2c - b$$
$$M = b - c$$

Mit Zugrundelegung dieser berechnet der Verf. für die analysirten Granite folgende procentige Zusammensetzung an Quarz, Glimmer und Feldspath, wobei der Dalkey-Granit und der von Cushbawn und Croghan Kinshela ausfallen:

	I. 2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	II. 3.	4.
Quarz	23,60	20,47	35,42	20,33	34,64	32,84	26,63	3,08	9,62
Feldspath	69,66	59,68	45,83	68,97	38,37	41,19	67,45	96,02	84,05
Glimmer	6,71	19,82	17,38	10,37	27,14	25,31	4,27	0,91	5,79

Aus den Resultaten seiner Analysen, wie sie oben angeführt sind, leitet der Verf. folgende mittlere Zusammensetzung der Granite ab:

	Für die mittlere Kette.	Für die isolirt auftretenden.
$\dddot{Si}$	72,305	71,430
$\dddot{\bar{A}l}$	14,251	13,045
$\dddot{\bar{F}e}$	2,299	4,470
$\dot{C}a$	1,815	2,778
$\dot{M}g$	0,119	0,595
$\dot{K}$	4,822	1,940
$\dot{N}a$	2,967	3,982
Glühverlust	0,899	1,240
	99,477	99,480

LV.

Analysen norwegischer Mineralien.

Bei einer geologischen Untersuchung der Gebirgsarten um Arendal und Kragerö haben D. Forbes und T. Dahll (*Nyt Magaz. för Naturvid. VIII*, 3, *p.* 213) mehre der dort vorkommenden Mineralien analysirt, wovon wir nachstehende Resultate mittheilen:

1. *Orthit.*

Dieses Mineral fanden die Verf. bei Helle unweit Naeskilen und auf der Näs-Grube. Die an erstgenanntem Fundort auftretenden Krystalle sind bis 4 Zoll lang bei $^3/_4$—1 Zoll Durchmesser, aber meistens durch und durch zersetzt, sie liegen in Quarz und Glimmer. Daselbst findet sich auch derber Orthit, meistens frisch mit ziemlich deutlichem Blätterdurchgang nach einer Richtung, spröde, von reinster Farbe, Härte = 6, spec. Gew. 3,46—3,48, fettglänzend bis glasglänzend, undurchsichtig. Im Kolben giebt er Wasser und wird heller von Farbe, auf Kohle wird er gelbbraun und schmilzt zu einem schwarzen Glas, in Borax löst er sich zu einem röthlichgelben, beim Erkalten hellgelben Glas, im Reductionsfeuer ist die Perle grünlich, im Phosphorsalz Kieselskelett und heiss eine grüne, kalt eine farblose Perle; mit Soda Manganreaction. Vollkommen löslich in Salzsäure, die Lösung wird durch Schwefelwasserstoff schwach gefällt.

Auf der Näs-Grube findet sich der Orthit derb in rothem Orthoklas und hat nahezu dieselben Eigenschaften wie der zuvor erwähnte derbe von Helle. Das untersuchte Stück hatte 2,86—2,93 spec. Gewicht, Härte = 6, grünlichschwarze Farbe und grünlich-grauen Strich. Die Analyse gab folgende Zusammensetzung:

$\dot{H}$	12,24
$\dddot{Si}$	31,03
$\dddot{\bar{B}e}$	3,71
$\dddot{\bar{A}l}$	9,29
$\dddot{\bar{F}e}$	22,98
$\dddot{\bar{C}e}$	7,24
$\dot{L}a$ und $\dot{D}i$	4,35
$\dot{Y}$	1,02
$\dot{C}a$	6,39
Alkali u. Verlust	1,75
	100,00

Aus der salzsauren Lösung des Minerals wurden durch Oxalsäure $\bar{C}e$, $\dot{L}a\dot{D}i$ und $\dot{Y}$ gefällt, Cer wurde vom Lanthan

und Didym nach Watt's Methode (Digestion mit Salmiak) geschieden. Cer und Eisen sind als $\dddot{C}e$ und $\dddot{F}e$ anwesend genommen, weil sich bei der Lösung Chlor entwickelte.

2. *Euxenit.*

Dieses Mineral fanden die Verf. auf Alve in wahrscheinlich rhombischen Krystallen von starkem Glasglanz, ohne Spur von Blätterdurchgang, Härte = 6, spec. Gew. = 4,99. Die Krystalle sind immer mit einer dünnen grünlich grauen Rinde überzogen und haben meist vollkommen muschligen Bruch. Farbe schwarz, in dünnen Splittern röthlich braun. Spec. Gew. eines derben Stücks = 4,89. Im Kolben giebt es Wasser, ohne seinen Glanz zu verlieren, in Borax zu einem bräunlich gelben, erkaltet etwas helleren Glas löslich, mit Phosphorsalz giebt es ein grünlich gelbes, nach dem Abkühlen farbloses Glas. In der Zange unschmelzbar und unverändert. Keine Manganreaction.

In einer vorläufigen Analyse wurden gefunden:

2,88	Wasser,
14,37	niobsäurehaltige Titansäure,
38,58	Niobsäure,
1,38	Kalk.

Dies stimmt mit Scheerer's Analyse nicht überein und die Verf. halten es daher für nöthig, eine neue Untersuchung vorzunehmen.

3. *Yttrotitanit.*

Von diesem Mineral fanden die Verfasser ein derbes Stück im Gewicht von 15 — 20 Pfund, eingewachsen in Granit. Es besass vollkommene Blätterdurchgänge, die sich im Winkel von ungefähr 138° kreuzten. Härte = 6,5. Spec. Gew. = 3,72. Farbe dunkelbraun, Glanz auf den Blätterdurchgängen glasartig, auf dem Bruch harzartig. Strich hell schmutzig gelb. In der Zange unveränderlich und unschmelzbar. Gegen Flussmittel verhält es sich wie *Titanit.*

Ein anderes in Orthoklas eingewachsenes Stück aus der Nähe von Narestö war undeutlich krystallisirt und hatte 3,519 spec. Gewicht, ein hellgraulich braunes von Alve 3,603 spec. Gew.

Auf Askerö endlich fanden sich monoklinoëdrische Krystalle von 2—2½ Pfund Gewicht, an denen die nöthigen Messungen mit dem Anlege-Goniometer gemacht wurden. (Wir verweisen rücksichtlich derselben auf das Original.) Die begonnene Analyse des Minerals wird später mitgetheilt werden. Eben so versprechen die Verfasser die Analysen der Mineralien: Urdit, Bragit, Tyrit und Alvit zu geben.

Der *Urdit* (von Urda) findet sich in Orthoklas eingewachsen im Granit bei Nötterö. Die Krystalle gehören zu einem der klinoëdrischen Systeme, liessen sich aber nicht genauer bestimmen wegen der Unebenheit ihrer Flächen. Farbe gelblich braun bis braun, Strich hellgraulich gelb. Fettglänzend. An den Kanten durchscheinend. Spec. Gew. an einem Krystallbruchstück 5,204, an einem mit deutlichen Durchgangsblättern 5,19, mit weniger deutlichen 5,26. Im Kolben giebt das Mineral kein Wasser, leuchtet stark in der Zange, aber schmilzt nicht, die Farbe wird etwas dunkler. In Borax im Reductionsfeuer giebt es ein in der Wärme gelbes, etwas grünliches Glas, kalt ein farbloses. Im Oxydationsfeuer wird das Glas heiss röthlich braun und erkaltend gelb, etwas grünlich. Im Phosphorsalz Kieselskelett, sonst Verhalten wie in Borax. Mit Zinn keine Titan-, auf Platinblech keine Mangan-Reaction. Auf Kohle mit Soda reducirt sich ein weisses Metall (Zinn?). Das Pulver des Minerals zersetzt sich nicht in kochender Salzsäure.

Der *Bragit* kommt in undeutlichen, wahrscheinlich tetragonalen Krystallen, in Orthoklas eingewachsen, bei Helle, Narestö, Alve und auf Askerö vor. Bruch uneben und spröde. Härte = 6—6,5. Spec. Gew. = 5,13—5,36. Farbe braun, Strich gelblich braun. Glanz halbmetallisch, durchscheinend in dünnen Splittern. Decrepetirt stark unter Wasserverlust. In der Zange schmilzt es nicht und

wird gelb. Im Borax lösliches Glas, welches warm bräunlich gelb, beim Abkühlen grün und endlich grünlich gelb wird. In Phosphorsalz Kieselskelett und sonst wie in Borax.

Der *Tyrit* hat dasselbe Vorkommen wie der Bragit, auf Tromö findet er sich in Krystallen, vielleicht tetragonalen. Bruch unvollkommen muschlig. Sehr spröde. Härte = 6,5. Spec. Gew. von einem Krystall = 5,30, von derben Stücken 5,56. Glanz metallisch glasähnlich. Durchscheinend an den Kanten. Farbe und Glanz wie am Euxenit. Decrepitirt stark, giebt Wasser und wird gelb. Das klare Boraxglas ist warm röthlich gelb, kalt farblos. In Phosphorsalz Kieselskelett, das lösliche Glas ist warm grünlich gelb, kalt grün.

Auf dieselbe Art, wie die vorher beschriebenen Mineralien findet sich der *Alvit* auf Alve, Helle und Narestö. Die tetragonalen Krystalle sehen aus wie Zirkon, haben splittrigen Bruch, Härte = 5,5, spec. Gew. 3,601—3,46. Farbe röthlich braun, wegen eintretender Verwitterung oft graulich braun. Fettglänzend, undurchsichtig, an den Kanten durchscheinend. In der Zange unschmelzbar und etwas heller sich färbend; mit Borax ein in der Hitze grünlich gelbes, kalt farbloses Glas; mit Phosphorsalz ein gelbes, bei der Abkühlung grün und kalt farblos werdendes Glas; mit Zinn keine Titanreaction.

Das fein gepulverte Mineral wird nicht durch Säuren, selbst nicht nach Behandlung mit rauchender Flusssäure, zersetzt. Mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen bleiben Kieselsäure und Thonerde in Wasser ungelöst. Eine vorläufige Analyse mit sehr wenig und theils verwittertem Material, die später durch bessere ersetzt werden soll, lieferte folgende Zusammensetzung:

$\dddot{Si}$	20,33
$\dot{Y}$	22,01
$\dot{Th}$ (?)	15,13
$\dot{Ca}$	0,40
$\dddot{\bar{Zr}}$	3,92
$\dddot{\bar{Al}}$ und $\dddot{\bar{Be}}$	14,11
$\dddot{\bar{Ce}}$	0,27
$\dddot{\bar{Fe}}$	9,66
$\dot{H}$	9,32
Cu Sn	Spur
	97,24

Yttererde, Zirkonerde und Ceroxyd wurden mit Oxalsäure ausgefällt, der Niederschlag geglüht und mit Salzsäure digerirt, das Gelöste wurde für Zirkonerde angesehen. Schmilzt man das gepulverte Mineral mit seinem achtfachen Gewicht Kalihydrat, so bleibt die Thonerde unlöslich in Säuren zurück; erst wenn sie ausgewaschen ist, löst sie sich nach längerem Kochen in Schwefelsäure.

LVI.

Analysen von Labrador, Hypersthen, Diallag, Saussurit, Uralit und Grünstein.

Bei Gelegenheit der Untersuchung einiger Gabbros und Grünsteine aus Schlesien, deren geologisches Auftreten bemerkenswerth und von dem Verf. an der unten angeführten Stelle genauer beschrieben ist, hat Gerh. v. Rath eine Reihe Analysen der oben erwähnten Mineralien und Gesteine ausgeführt (Pogg. Ann. XCV, 533), denen wir hier Folgendes entnehmen:

1. *Analysen von Labrador.*

A. Ein ausgezeichneter Zwilling aus dem Hypersthenit, dem Berliner Mineralienkabinet entlehnt. Bläulichgrau,

stark durchscheinend und frisch. Spec. Gew. bei 13° R. = 2,715.

B. Bläulich weiss, weniger durchscheinend als der vorige, nicht ausgezeichnet krystallisirt. Aus einem Gabbro mit hellgrünen blättrigen Diallag. Spec. Gew. = 2,707.

C. Durchscheinend graulich weiss. Aus dem Forellenstein von Volpersdorf (Gabbrogebiet). Spec. Gew. = 2,709. Alle drei zeigten Zwillingsverwachsung nach dem Gesetz der Carlsbader Feldspathe.

		$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dddot{Fe}$	$\dot{Ca}$	$\dot{Mg}$	$\dot{K}$	$\dot{Na}$	Glühverl	Summe
A.	a.	52,55	30,85		11,77	0,69	—	—	0,62	
	b.	—	28,31	2,40	11,45	0,27	0,64	4,52		
	Mittel	52,55	28,32	2,44	11,61	0,48	0,64	4,52	0,62	101,18
	Sauerst.	27,29	13,96		4,76					
B.	a.	50,31	29,65		10,25	0,91	—	—	2,20	
	b.	—	26,48	1,71	10,89	0,65	1,55	4,81	—	
	Mittel	50,31	27,31	1,71	10,57	0,78	1,55	4,81	2,20	99,24
	Sauerst.	26,14	13,26		4,81					
C.	a.	47,05	32,36		16,50	Spur	—	—	1,87	
	b.	—	30,08	1,56	16,56	0,19	0,78	2,10	—	
	Mittel	47,05	30,44	1,56	16,53	0,09	0,78	2,10	1,87	100,42
	Sauerst.	24,45	14,68		5,40					

Die vorstehenden Analysen A und B stimmen gut überein mit einigen von Kersten, Svanberg und Forchhammer untersuchten Labradoren und bestätigen die bisher für dieses Mineral angenommene Formel $\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{R}\dddot{Si}$. Nur das Resultat von C weicht davon wesentlich ab und es scheint dies Specimen trotz des frischen Aussehens schon verändert gewesen zu sein.

2. *Analysen von Hypersthen und Diallag.*

Der Verf. stellt diese beiden Mineralien in chemischer Hinsicht zusammen, wenigstens für die im Neuroder Gestein vorkommenden Individuen, ohne desshalb zu behaupten, dass Hypersthen und Diallag zu einer Gattung vereinigt werden müssten.

A. Ein schwarzer Hypersthen mit vier Spaltungsrichtungen und 3,336 spec. Gew. Aus einem grobkörnigen Hypersthenit an der Volpersdorfer Strasse.

B. Ein hellgrüner, in dünnen Blättchen durchscheinender Diallag von 3,249 spec. Gew. Aus demselben Hypersthenit wie A entnommen.

C. Dem vorigen ähnlich. Aus einem Gabbro von Volpersdorf. Spec. Gew. 3,244.

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{Fe}$	$\dot{Ca}$	$\dot{Mg}$	Glühverl.	Summe.
A.	51,78	1,12	10,97	20,04	15,58	0,22	99,71
B.	50,34	—	8,47	21,85	16,86	1,23	98,76
C.	50,00	0,42	8,54	21,11	15,87	1,69	97,63

Die Zahlen dieser drei Analysen stehen ungefähr in der Mitte zwischen den Zahlen von sieben in Rammelsberg's Handwörterbuch angeführten Analysen von Diallag; aber sie zeigen eine etwas grössere Abweichung von dem Sauerstoffverhältniss $\dot{R} : \dddot{Si} = 1 : 2$, nämlich $A = 1 : 1{,}87$, $B = 1 : 1{,}75$, $C = 1 : 1{,}85$, wenn man nicht die $\dddot{Al}$ als $\dddot{Si}$ ersetzend hinzuaddiren will.

Obwohl dem äussern Ansehn nach Diallag bisweilen stark verwittert, so zeigt er doch alsdann keine von der frischen Substanz sehr abweichende Zusammensetzung. Ein Stück von 3,245 spec. Gew. enthielt im Mittel aus 2 Analysen:

			Sauerst.
$\dddot{Si}$	54,60		27,85
$\dddot{Al}$	1,99		0,93
$\dot{Fe}$	8,95	1,99	
$\dot{Mn}$	0,28	0,06	
$\dot{Ca}$	21,66	6,18	13,46
$\dot{Mg}$	13,08	5,23	
Glühverlust	0,86		
	99,82		

Die Analyse eines feinkörnigen Hypersthenits von 2,917 spec. Gew., welcher die Bestandtheile des Labradors und Hypersthens enthält, gab folgende Zahlen:

	$\dddot{Si}$	$\dddot{Al}$	$\dot{Fe}$	$\dot{Ca}$	$\dot{Mg}$	$\dot{K}$	$\dot{Na}$	Glühverl.
a.	50,15	15,64	6,79	14,93	—	—	—	—
b.	—	—	6,33	14,82	9,70	0,29	1,80	—
c.	50,01	16,07	7,03	14,97	10,28	—	—	1,27

Berechnet man nach den Sauerstoffmengen der Bestandtheile mit Rücksicht auf die oben gegebene Zusammensetzung des Labradors und Hypersthens die Zusammensetzung des Hypersthenits, so ergiebt sich für

letztern am wahrscheinlichsten, dass er aus 60 p. C. Hypersthen und 40 p. C. Labrador besteht.

3. *Analysen von Saussurit.*

In dem südlichen Theil des Neuroder Gebirgszugs findet sich nur Grünstein, dessen Gemengtheile, Saussurit und Hornblende (Uralit), bald in grösseren Krystallen, bald feinkörnig-krystallinisch auftreten, oft sind in einem feinkörnigen Gemenge beider Bestandtheile 1—2 Linien grosse Saussuritkrystalle porphyrartig ausgeschieden.

Der Saussurit ist äusserlich dem Labrador ähnlich, er hat dieselbe Härte, Spaltbarkeit und Zwillingsverwachsung, nur ist er gewöhnlich porzellanweiss, weniger glänzend und hat ein grösseres spec. Gew. Das untersuchte Exemplar war wenig durchscheinend, weniger spaltbar und glänzend als Labrador, hatte 2,998—2,991 spec. Gew. und bestand aus

	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na	Glühverl.	Summe.
	50,84	28,40		15,56	Spur	—	—		
	—	26,33	2,73	14,34	0,44	0,61	4,68	1,21	
Mittel	50,84	26,00	2,73	14,95	0,22	0,61	4,68	1,21	101,24

Die Sauerstoffmengen, die sich daraus berechnen $\dddot{Si} : \dddot{\bar{R}} : \dot{R} = 6{,}12 : 3 : 1{,}31$ geben kein einfaches Verhältniss; an eine Umwandlung des Labradors in Saussurit ist nicht wohl zu denken, theils wegen des hohen spec. Gew. des Letzteren, theils wegen dessen höhern Kalk- und Alkali-Gehalt.

4. *Analyse von Hornblende* (Uralit).

Die in dem vorher erwähnten Grünstein vorhandene Hornblende erklärt G. Rose für Uralit, d. h. aus Augit entstanden. Sie ist theils von normaler Härte, Spaltbarkeit nnd Glanz, theils fettglänzend, ohne Spaltbarkeit und von geringerer Härte. Die untersuchten Stücke waren frisch und spaltbar, hatten aber auf dem Bruch matte Stellen, spec. Gew. = 3,273.

	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K, Na	Glühverl.	Summe.
Mittel	48,70	0,82	25,21	11,25	12,01	Spur	1,01	99,0

Von dem aus Uralit und Saussurit bestehenden Grünstein wurde die oben erwähnte feinkörnige Varietät analysirt und gab in 100 Th. im Mittel aus zwei Analysen:

$\dddot{Si}$	$\bar{\dddot{Al}}$	$\dot{Fe}$	$\dot{Ca}$	$\dot{Mg}$	$\dot{K}$	$\dot{Na}$	Glühverl.	Summe.
49,73	13,07	15,35	10.24	6,77	0,55	3,23	0,82	99,76

Berechnet man darnach den Gehalt des Grünsteins an seinen Gemengtheilen, so findet sich, dass er aus 56 p. C. Uralit und 44 p. C. Saussurit besteht, wenn nämlich der Uralit in seiner Zusammentzung ganz constant ist und mit der oben analysirten Species übereinstimmt. Nimmt man dasselbe für den Saussurit an, so kann es, wie die Analyse des Gesteins zeigt, nicht mehr für den Uralit gelten und dann liesse sich bei dem Sauerstoffverhältniss des

	$\dddot{Si}$	$\bar{\dddot{Al}}$	$\bar{\dddot{Fe}}$	$\dot{Fe}$	$\dot{Ca}$	$\dot{Mg}$	$\dot{K}$	$\dot{Na}$
Uralits	12,89	0,23	—	2,97	1,09	2,67	—	
und Saussurits	12,95	5,87	0,48	—	1,81	0,04	0,09	0,83
zu dem des Gesteins	25,84	6,10	3,40		2,90	2,71	0,09	0,83

die Zusammensetzung des Grünsteins aus gleichen Theilen Uralit und Saussurit annehmen.

LVII.

Zur Kenntniss der Molekulareigenschaften des Zinks.

Bekanntlich stimmen die Beobachtungen über spec. Gew., Dehnbarkeit und Auflöslichkeit des Zinks in Säuren nicht mit einander überein und es hat Bolley (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, p. 294) daher durch Versuche zu ermitteln sich bestrebt, ob nicht eine Abhängigkeit gewisser abweichender Eigenschaften von denen gewisser anderer stattfinde. Das Resultat dieser Versuche ist folgendes:

In Bezug auf das *Gefüge* des Zinks behauptet man gewöhnlich, dass es blätterig krystallinisch sei, und so findet man es auch in der Regel im käuflichen Metall, bisweilen aber auch sehr klein blätterig. Der Verf. fand nun, dass wenn Zink nur eben bis zur Schmelzhitze erwärmt ausgegossen wird, dasselbe stets kleinkörnige Structur hat,

dagegen grobblätterig wird, wenn es vor dem Ausgiessen nahe zur Glühhitze gebracht war, gleichgültig ob es dann langsam oder schnell abgekühlt wird.

Ueber die *Krystallform* hat der Verf. keine entscheidenden Thatsachen beobachten können und es bleibt daher zweifelhaft, ob, wie Einige behaupten, das Zink im regelmässigen System oder, wie Andere angeben, im hexagonalen krystallisire, oder ob es gar dimorph sei.

Die Angaben über das *specifische Gewicht* des gegossenen und des einer nachherigen Zusammendrückung unterworfenen Metalls weichen beim Zink stärker von einander ab, als bei jedem andern Metall. Der Verf. fand, dass auch die Abweichungen bei bloss gegossenem Zink sehr bedeutend sind und ihren Grund theils in der Temperatur, bei welcher ausgegossen wird, theils in der unüberwindlichen Schwierigkeit haben, hohle Räume in dem Gussstück zu vermeiden. Er goss in 5—6 Zoll hohe und 0,5—0,8 Centim. weite Messinghülsen, die entweder in heissem Sand oder in Eiswasser standen, das Zink aus, nahm nur den untersten Theil des Stängelchen und zerkleinerte dieses erst in grössere, dann in kleinere Theilchen, von denen stets das spec. Gew. und zwar so lange ermittelt wurde, bis die letzten kleinen Bruchstücke nahe übereinstimmende Zahlen gaben. Die Bestimmung des spec. Gew. geschah nach Scheerer und Marchand (s. d. Journ. XXIV, 139) bei 12° C. mit klein gebrochenen Stückchen, da die Anwendung von Feilspänen wegen zu starker Anhaftung der Luftbläschen unthunlich ist. Das Resultat der Versuche war: Das nahe der Schmelzhitze ausgegossene Zink hat schnell erkaltet ein spec. Gew. von 7,178, langsam erkaltet von 7,145, das in der Glühhitze ausgegossene rasch erkaltet ein spec. Gew. = 7,109, langsam erkaltet = 7,120.

Die *Dehnbarkeit* des Zinks soll bekanntlich am grössten sein in einer Temperatur zwischen 100—150° C., unter und über dieser Temperatur ist es spröde. Indessen ist nach dem Verf. die Temperatur, bei welcher das Metall verarbeitet wird, keineswegs der einzige Grund für Dehnbarkeit oder Sprödigkeit, wie dies ja auch aus dem Verfahren auf

guten Zinkhütten einleuchtet. Nach Mentzel wird das in grossen Kesseln geschmolzene Zink vor dem Ausgiessen mit einigen Stücken festen Zinks versetzt und das dann erhaltene Gussstück ist weich und dehnbar, ohne vorher noch einmal bis 100 oder 150° erwärmt werden zu müssen. Der Verf. überzeugte sich durch directe Versuche, dass die Dehnbarkeit des Zinks wesentlich von der Temperatur, die es beim Ausgiessen hatte, abhängt. Er goss Wieslocher Zink eben über der Schmelzhitze auf eine Steinplatte, erhitzte den andern Theil desselben bis zum Glühen und goss ihn ebenfalls aus; die erste Probe war dehnbar, die zweite nicht. Eine gleiche Ursache der Sprödigkeit mag bei sonst sehr dehnbaren Metallen in manchen Fällen zu Grunde liegen, denn das reine ostindische Zinn kann oft nicht zu Stanniol gebraucht werden und jeder Goldarbeiter weiss, dass manchmal das Arbeitsgold aus unbekannten Gründen beim Umschmelzen spröde wird.

Die *Auflöslichkeit des Zinks in verdünnten Säuren* ist bekanntlich grösser, wenn das Metall durch Eisen, Blei, Kupfer oder Zinn verunreinigt ist. Aber nicht blos davon hängt die leichtere Auflöslichkeit ab, sondern auch bei ganz reinem Zink ist sie verschieden, je nach der Hitze, welcher das Zink vor dem Ausgiessen ausgesetzt war. Am schwierigsten löst sich das eben bei der Schmelzhitze ausgegossene Zink, wenn es schnell erkaltet war, etwas besser dasselbe, wenn es auf warmen Platten erstarrte; am leichtesten löst sich das bei der Glühhitze ausgegossene Zink und dieses wiederum am schnellsten, wenn es langsam erkaltete.

Aus dem Obigen ergiebt sich, dass

I. das bei möglichst niedriger Temperatur umgeschmolzene Zink körnigen Bruch, höheres spec. Gew., grössere Dehnbarkeit und geringere Löslichkeit in verdünnten Säuren besitzt,

II. das bei hoher Temperatur ausgegossene Metall dagegen krystallinisch blättrigen Bruch, geringeres spec. Gew., grössere Sprödigkeit und leichtere Löslichkeit in Säuren.

Schliesslich macht der Verf. noch auf folgende Betrachtung aufmerksam: wenn es, wie N. Fuchs anzunehmen geneigt ist, nicht zufällig ist, dass die regulär krystallisirenden Metalle die dehnbaren und die rhomboëdrischen die spröden sind, so könnte vielleicht das Zink dimorph sein, das ductile regulär, das spröde rhomboëdrisch. Dann nähert sich das Zink den dimorphen Metallen Platin, Iridium und Palladium, mit denen es ein gleiches Atomvolum hat.

LVIII.

Ueber die Constitution der Mellonverbindungen.

Seine Arbeiten über das sogenannte Mellon, C_6N_4, und dessen Verbindungen mit Metallen, über deren Zusammensetzung von andern Chemikern Zweifel erhoben worden, hat J. Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, 257) wieder aufgenommen, da namentlich Gerhardt, ohne sich auf eigene oder andere Analysen zu stützen, einen Wasserstoffgehalt als wesentlich zur Constitution des Mellons und dessen Verbindungen gehörig angenommen hatte. Diese Annahme Gerhardt's war hauptsächlich hervorgerufen durch das Bestreben, die Zersetzung des Mellonkaliums durch Kalilauge zu erklären, bei welcher sich Ammoniak, Ammelid und Cyamelursäure bildete, welche Produkte sich aus der Formel C_6N_4K nicht ableiten lassen, mag man in der Cyamelursäure ausser $C_{12}N_7$ noch 1H annehmen oder nicht.

Die neuen Versuche Liebig's nun, deren Resultate wir nachstehend mittheilen, füllen die Lücke in Bezug auf die zu erklärende Entstehung der Cyamelursäure aus und geben nicht minder Aufschluss über die Bildung von Ammelid, $C_{12}N_9H_9O_6$ und Melanurensäure $C_{12}N_8H_8O_8$, welche letztere *ebenfalls* willkührlich Gerhardt für identisch genommen hat.

Zunächst wurde die Zersetzung des Mellonkaliums durch Säuren studirt und das dazu erforderliche Mellonkalium auf verschiedene Weise dargestellt, durch Schmelzen von Schwefelcyankalium theils mit Antimon- oder Wismuthchlorid, theils mit dem nach schwacher Calcination des Melams bleibenden Rückstand, theils mit Melam selbst, theils endlich durch Schmelzen von Schwefel mit Blutlaugensalz. Will man es mit Hülfe von Antimon- oder Wismuthchlorid gewinnen, so nimmt man auf 7 Th. Schwefelcyankalium 3 Th. Antimonchlorid oder $3^1/_2$ Th. Wismuthchlorid, welche allmählich zu dem schmelzenden Salz gesetzt werden, und erhitzt die rothbraune blasige Masse in einem eisernen Tiegel so lange bis ein Theil des gebildeten Schwefelantimons in der breiigen Masse geschmolzen ist. Das Produkt wird dann mit Wasser ausgekocht, das Filtrat mit Bleioxydhydrat, so lange dies noch schwarz wird, und das aus dem Filtrat ausgeschiedene Mellonkalium dreimal umkrystallisirt und zuletzt mit Weingeist vom Schwefelcyankalium frei gewaschen. Wenn Mellonkalium durch Schmelzen von Schwefel mit Blutlaugensalz dargestellt werden soll, so darf kein kohlensaures Kali zugesetzt werden, sonst wird das gebildete Mellonkalium wieder zersetzt.

Das reine *Mellonkalium* bildet weiche verfilzte, feine seidenglänzende farblose Nadeln, welche in $37^1/_2$ Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, viel leichter in heissem sich lösen, gar nicht in Alkohol. Die Lösung schmeckt bitter wie Chininsalz. Es ist dem Verf. nicht gelungen, das Salz mit demselben Krystallwassergehalt wie früher (5 Atome = 25,41 p. C.) zu erhalten, vielmehr existiren mehre Kaliumverbindungen, von denen die neutrale stets 10 Atome Wasser enthält. Die Resultate der Analyse waren Folgende für das wasserfreie Salz:

C (nach den frühern Versuchen)	26,12	p. C.
N (Mittel aus 4 Versuchen)	44,38	„
K (Mittel aus 4 Versuchen)	28,72	„

Der Wassergehalt des krystallisirten Salzes betrug im Mittel aus 12 Versuchen 18,06 p. C., die Rechnung verlangt 18,09. Bei der Verbrennung des wasserfreien Salzes

wurden 0,06 p. C. Wasser erhalten, eine Menge, welche die Annahme von selbst nur 1 Aeq. H im Salze unstatthaft macht.

Berechnet man nach den vorstehenden Zahlen die Formel für das Mellonkalium, so ergiebt sich

$$C_{18}N_{13}K_3$$

welche in 100 Th. verlangt

C	26,49	26,12
N	44,66	44,38
K	28,84	28,72

Diese Formel wird bestätigt durch die relativen Verhältnisse von Cy : N, welche bei der später zu erwähnenden Zersetzung des Mellonsilbers gefunden wurden, ferner durch die Zersetzung des Mellonkaliums vermittelst Säuren. Wäre die früher angenommene Formel des Salzes KC_6N_4 richtig gewesen, so hätte es bei der Behandlung mit Säuren entweder in $6\ddot{C}$ und $4NH_3$ oder in Cyanursäure, Ammoniak, Ameisensäure und Kali zerfallen müssen. Der Versuch lehrte, dass bei der Destillation mit Salzsäure in einer Kühlvorrichtung keine Ameisensäure entsteht, sondern nur Cyanursäure, Salmiak und Chlorkalium. In Uebereinstimmung mit dieser Zersetzung steht nun die durch kochende Kalilauge: es entwickelt sich Ammoniak, bei einer gewissen Concentration scheidet sich Cyamelursäure aus und dann giebt die Lösung mit Salmiak versetzt einen Niederschlag von Ammelid, wird aber das Kochen fortgesetzt, so fällt Salmiak nichts aus, dagegen bildet sich bei Zusatz von Essigsäure ein Niederschlag von Melanurensäure, welche bei weiterem Erhitzen unter Ammoniakentwickelung ebenfalls zerfällt und die Flüssigkeit giebt dann bei Absättigung mit Essigsäure saures cyanursaures Kali. Wird zu irgend einer Zeit die alkalische Lösung mit Schwefelsäure destillirt so findet sich im Destillat niemals Ameisensäure.

Die erwähnte Cyamelursäure, von welcher es Henneberg unbestimmt gelassen, ob sie 1 At. H. enthalte, gab bei der Verbrennung nicht einmal $^1/_3$ der Menge Wasser, welche bei jener Voraussetzung hätte erhalten werden

müssen, sie besteht also, da über die Relation zwischen C und N kein Zweifel obwaltet, aus $C_{12}N_7O_3$, wasserhaltig aus $C_{12}H_7O_6H_3$, das Kalisalz aus $C_{12}N_7O_6K_3$. Die Zersetzung des Mellonkaliums durch Kalilauge geschieht daher so:

$$2.(K_3C_{18}N_{13}) \text{ und } 18\dot{H} = 2.\underbrace{(K_3C_{12}N_7O_6)}_{\text{cyamelurs. Kali.}}, \underbrace{C_{12}N_9O_6H_9}_{\text{Ammelid.}}, 3.NH_3.$$

$$\underbrace{C_{12}H_9N_9O_6}_{\text{Ammelid.}} \text{ und } 2\dot{H} = \underbrace{C_{12}H_8N_8O_8}_{\text{Melanurensäure.}} \text{ und } NH_3.$$

$$\underbrace{C_{12}H_8N_8O_8}_{\text{Melanurens.}} \text{ und } 4\dot{H} = 2.\underbrace{(C_6N_3H_3O_6)}_{\text{Cyanursäure.}} \text{ und } 2.NH_3.$$

Die Zersetzung des Mellonkaliums durch Salzsäure findet so statt:

$$K_3C_{18}N_{13}, 18\dot{H} \text{ und } 7HCl = 3.\underbrace{(C_6N_3H_3O_6)}_{\text{Cyanursäure.}}, 3KCl \text{ und } 4NH_3HCl.$$

Ausser der oben erwähnten Kaliumverbindung existiren noch zwei andere und zwar saure Salze, von denen das eine aus $(KH_2)C_{18}N_{13}$ besteht und als weisser kreideähnlicher Niederschlag, unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser und leicht löslich in essigsaurem Kali, sich ausscheidet, wenn eine mässig concentrirte Lösung von $K_3C_{18}N_{13}$ in warme verdünnte Salzsäure gegossen wird. Das andere saure Salz, $(K_2H)C_{18}N_{13} + 6\dot{H}$, ist löslich in kaltem Wasser und krystallisirt in schief rhombischen Blättern aus, wenn eine warm gesättigte Lösung von $K_3C_{18}N_{13}$ in ihr gleiches Volum concentrirte Essigsäure gegossen wird. Beim Kochen mit Wasser wird es in das vorige und in $K_3C_{18}N_{13}$ zersetzt.

Mellonsilber, durch Vermischung einer siedenden Lösung von neutralem Mellonkalium mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten, ist bei 180° wasserfrei; für sich geglüht hinterlässt es Silber mit Paracyan, mit Kupferoxyd geglüht giebt es auf 18 Vol. $\ddot{C}$ 13,3 Vol. N, und liefert im Mittel aus 4 Analysen 17,48 p. C. Kohlenstoff und im Mittel aus 10 Analysen 52,48 p. C. Silber, es besteht also aus:

	Gefunden.	Berechnet.
C_{18}	17,48	17,59
N_{13}	29,54	29,64
Ag_3	52,48	52,77

Das *Mellonquecksilber*, aus einer siedenden Lösung von Mellonkalium und Sublimat dargestellt, gab für sich erhitzt ein Gemenge von Cyangas und Stickstoff im Verhältniss von 4 Vol. N : 9 Vol. Cy, d. h. es enthält 18 Aeq. C auf 13 Aeq. N, mit Kupferoxyd geglüht lieferte es 18 Vol. $\ddot{C}$ auf 13,6 Vol. N.

Das *Mellonblei* gab beim Erhitzen mit Kupferoxyd ebenfalls 18 Vol. $\ddot{C}$ auf 13,3 Vol. N.

Aus der Analyse ihrer Salze ergiebt sich demnach, dass die *Mellonwasserstoffsäure* aus $C_{18}N_{13}H_3$ besteht, und dass von ihrem Wasserstoff sowohl ein Theil, als auch sämmtlicher durch Metalle ersetzt sein kann.

Die Säure lässt sich auf verschiedene Art in Auflösung erhalten, aber beim Verdampfen zersetzt sie sich theilweis. Wenn man z. B. Mellonquecksilber in Blausäure löst und durch die Lösung Schwefelwasserstoff leitet, so lässt sich aus dem Filtrat durch gelindes Erwärmen die Blausäure entfernen und die saure Lösung der Mellonwasserstoffsäure ist mit Alkohol ohne Trübung mischbar, treibt Kohlensäure aus deren Salze aus und giebt mit Kali neutralisirt unverändertes Mellonkalium; sie scheidet beim Verdampfen sowohl in der Wärme wie im Vacuo weisse Flocken und Häute ab, diese lösen sich aber nicht wieder völlig in Wasser auf.

Wird die Lösung des Mellonquecksilbers in Blausäure eingedampft, so enthält der weisse, in Wasser unlösliche Rückstand Quecksilber in Verbindung.

Melloncalcium wird selbst durch überschüssige Oxalsäure nicht völlig zerlegt, aus dem Filtrat krystallisirt ein saures Kalksalz heraus.

LIX.
Ueber die Fulminursäure*).

Wenn knallsaures Quecksilber längere Zeit mit Wasser gekocht wird, so verlieren nach J. Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, p. 282) die gelblich grauen Krystalle ihr krystallinisches Aeussere völlig, indem sie ein grünbraunes Pulver werden, welches trocken erhitzt sich nicht mehr mit Explosion, sondern nur mit schneller Gasentwicklung zersetzt, bei stärkerem Glühen einen gelben quecksilberfreien Rückstand hinterlässt, der schliesslich in Cyan und Stickgas zerfällt. Dieses veränderte Produkt enthält nicht mehr Knallsäure, sondern eine neue Säure, welche der Verf. *Fulminursäure* nennt und die isomer mit Cyanursäure ist und auf dieselbe Weise aus Knallsäure entsteht, wie Cyanursäure aus Cyansäure, d. h. 3 Aeq. Knallsäure bilden 1 Aeq. Fulminursäure, aber die Sättigungscapacität der letztern ist nur $^1/_3$ so gross als die der Cyanursäure.

Am bequemsten stellt man sich ein fulminursaures Alkali dar, indem man Knallquecksilber mit der sehr verdünnten Lösung eines Chloralkalimetalls kocht. Anfangs löst sich das Knallquecksilber, dann scheidet sich gelbes Quecksilberoxyd ab; man versetzt das Filtrat mit Salmiaklösung, wodurch Quecksilberamidchlorid gefällt wird und aus dem Filtrat davon scheiden sich bei hinlänglicher Concentration Krystalle des fulminursauren Alkalis ab. Die Zersetzung ist folgende:

1) $3\dot{H}gp\dot{C}y$ und $3RCl = 3\dot{R}p\dot{C}y$ und $3HgCl$.

2) $3\dot{R}p\dot{C}y, 3HgCl$ und $2\dot{H} = \dot{R}(\dot{H}_2p\dot{C}y_2), 2RCl, 2\dot{H}g$ u. $HgCl$.

*) Im vorigen Hefte p. 348 wurde eine Arbeit von Schischkoff über das Knallquecksilber und einige Zersetzungsprodukte desselben mitgetheilt, worin der Verf. die im Folgenden beschriebene, mit der Cyansäure isomere Säure, welche er fast gleichzeitig mit Liebig entdeckt hat, unter dem Namen Isocyanursäure beschreibt. Herr Schischkoff hat seine Resultate, wie er angiebt, im Juli der Petersburger Akademie mitgetheilt, die Arbeit von Liebig ist gegen Ende Juni beendigt worden.

Bei 100° getrocknet besteht die Säure aus $C_6N_3H_3O_6$ $= \dot{H}C_6N_3H_2O_5$.

Das zur Gewinnung der fulminursauren Salze erforderliche Knallquecksilber stellt der Verf. auf folgende Weise dar: 3 Th. Quecksilber werden in 36 Th. Salpetersäure von 1,34—1,345 spec. Gewicht in einem weiten Glaskolben kalt gelöst, die Lösung giesst man in ein mit 17 Theilen Weingeist von 90—92° Tr. gefülltes Gefäss und dann sogleich wieder zurück in den Glaskolben, welchen man umschwenkt, um die noch vorhandene salpetrige Säure absorbiren zu lassen. Bald beginnt Gasentwicklung, es scheidet sich Quecksilber aus und die nun eintretende stürmische Reaction wird durch Zugiessen von neuen 17 Theilen desselben Weingeistes gemässigt. Das ausgeschiedene Quecksilber löst sich wieder und nun beginnt die Ausscheidung des Knallquecksilbers, welche so vollständig ist, dass keine Spur Quecksilber in der Lösung bleibt. So bildet sich aus dem angewendeten Quecksilber die ganze Menge Knallquecksilber, die man erhalten kann.

Fulminursaures Ammoniak stellt man auf folgende Art dar: 60 — 70 Grm. Knallquecksilber werden mit 700 bis 800 C. C. Wasser und 60 C. C. kalt gesättigter Salmiaklösung zum Kochen erhitzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich eine krystallinische gelbe Verbindung $[(HgCl + HgNH_2) + \dot{H}g_2]$ aus, dann vermischt man die Lösung so lange, als noch ein weisser Niederschlag fällt, mit Ammoniak, filtrirt und dampft zur Krystallisation ab. Die erhaltenen gelben Krystalle werden nach dem Abwaschen mit Wasser und dann mit Weingeist in heissem Wasser gelöst und durch Thierkohle entfärbt. Aus der Lösung scheiden sich dann farblose grosse Krystalle von starkem Lichtbrechungsvermögen aus, welche wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich sind, bei trocknem Erhitzen schmelzen, schwarz werden und sich in Blausäure, Ammoniak und Cyansäurehydrat zerlegen. Sie bestehen aus $N\dot{H}_4C_6N_3H_2O_5$:

	Gefunden.	Berechnet.
Ammoniak	11,94	11,64
Säurehydrat	88,06	88,36

	Gefunden.	Berechnet.
C_6	24,69	24,66
N_4	37,58	38,35
H_6	4,29	4,10
O_6	—	32,89

Das *Kalisalz*, auf analoge Art wie das Ammoniaksalz ırgestellt, ist in heissem Wasser eben so leicht, in kaltem hwerer löslich als dieses. Es verglimmt mit schwacher ɜuererscheinung und entwickelt Blausäure, kohlensaures nmoniak, Kohlensäure und Stickgas. Seine Zusammentzung wurde gefunden wasserfrei und in 100 Th.:

		Berechnet.
Säure	72,22	71,77
Kali	27,78	28,23

$\dot{K}C_6N_3H_2O_5$.

Das *Barytsalz* fällt als Brei feiner weisser Nadeln zu ɔden, wenn eine warm gesättigte Lösung des Kali- oder mmoniaksalzes mit Chlorbaryumlösung vermischt wird. ı löst sich in viel heissem Wasser und krystallisirt in ombischen Prismen, welche bei 150—180° Wasser verɪren und mit Kupferoxyd verbrannt ein Gasgemenge ɪfern von 5 Vol. $\ddot{C}$ zu 3 Vol. N. In 100 Theilen besteht ıs Salz aus:

		Berechnet.
C_6	16,36	16,79
N_3	19,42	18,58
H_2	2,17	1,86
$\dot{B}a$	32,08	31,93
$\dot{H}_2$	8,52	8,39
O	—	21,45

$= \dot{B}aC_6N_3H_2O_5 + 2\dot{H}$.

Das *Silbersalz* scheidet sich beim Erkalten einer heissen ischung von fulminursaurem Kali und salpetersaurem lberoxyd in dünnen, langen, seidenglänzenden Nadeln ıs. Die Krystalle sind in kaltem Wasser schwer, in ɪissem ziemlich leicht löslich, sie bestehen aus $\dot{A}gC_6N_3H_2O_5$.

Die Salze der Kalkerde, Magnesia und des Lithions sind in Wasser und Alkohol löslich.

Neutrale Bleisalze geben mit fulminursauren Alkalien keinen Niederschlag, basisch essigsaures Bleioxyd fällt einen weissen Körper, der in kochendem Wasser gelöst beim Erkalten in gelblichen Krystallen, $\dot{P}b_2C_6N_3H_2O_5$, sich ausscheidet. Aus diesen erhält man leicht die Fulminursäure vermittelst Schwefelwasserstoff.

Die Lösung der Fulminursäure lässt sich abdampfen zur Syrupsdicke und zu einer festen gelblichen Masse, welche für sich erhitzt schwach verpufft, sich in heissem Alkohol löst, ohne sich wieder abzuscheiden, leicht in Wasser löslich ist und stark sauer schmeckt. Mit Mineralsäuren gekocht zersetzt sie sich in ein Ammoniaksalz, Kohlensäure und eine braune nicht weiter untersuchte Substanz.

Die bei 100° getrocknete Säure lieferte in 100 Th.:

		Berechnet.
C	27,82	27,90
H	2,68	2,32

Der Stickstoff in keiner der genannten Verbindungen, ausser im Ammoniaksalz, kann durch Natronkalk quantitativ bestimmt werden.

Ein Aether der Säure konnte bisher nicht erhalten werden.

Die *optischen Eigenschaften des fulminursauren Ammoniaks* hat Ogden R. Rood (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, 291) untersucht. Es zeichnet sich dieses Salz durch ein hohes Lichtbrechungs- und Zerstreuungsvermögen aus. Die Krystalle sind klino - rhombisch und doppelt strahlenbrechend. Die spitzen Winkel der Krystalle zeigen ein schönes Spiel prismatischer Farben und verdanken dies dem bedeutenden Zerstreuungsvermögen; letzteres ist so gross, dass die beiden Farbenbilder des gewöhnlichen und ausserordentlichen Strahls über einander greifen; das Violett des ersten fällt auf das Roth im zweiten und dadurch wird ein so schönes Scharlachroth erzeugt.

LX.

Voluminometrische Bestimmung der Cyanverbindungen.

In Anschluss an die früher (s. ds. Journ. LXVI, 129) von ihm vorgeschlagene Methode hat C. Mohr (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, 110) eine Reihe Versuche mit den Cyanverbindungen der schweren Metalle angestellt, ob sich aus ihnen nicht die Blausäure ganz unzersetzt abscheiden und darnach voluminometrisch bestimmen lasse. Dies hat er erreicht, indem er bei der Destillation vermittelst einer geeigneten Vorrichtung die Salzsäure nur tropfenweis zu dem mit Wasser übergossenen und zu zersetzenden Cyanür hinzutreten liess, so dass nie Ueberschuss von Salzsäure da war als im letzten Augenblick. Die übergehende Blausäure wurde in Ammoniak aufgefangen und mit Kupferoxydlösung austitrirt. Dabei ist zu beobachten, dass die zu titrirende Flüssigkeit nicht verdünnt werde, weil sonst Nachbleichen eintritt, und dass abgelesen werde, wenn innerhalb kurzer Zeit die Farbe der Flüssigkeit sich nicht mehr verändert.

Als Beispiele, die er zur Prüfung gewählt, führt der Verf. die Analysen von ZnCy, HgCy und 2HgCy+KJ an, deren Resultate in der That sehr gut mit der berechneten Zusammensetzung übereinstimmen.

Ueber C. Mohr's voluminometrische Bestimmung der Blausäure durch Kupfersalze.

Die vorerwähnte Methode Mohr's beruht auf der Voraussetzung, dass sich das blausaure Ammoniak mit dem Kupferoxydsalz in Kupfercyanid-Cyanammonium und Ammoniumoxydsalz umsetze. Diese Voraussetzung ist aber nicht richtig, denn in der farblosen Lösung befindet sich

Kupfercyanür-Cyanammonium. Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, 118) hat nun Versuche angestellt, zu ermitteln, was aus der Hälfte des Cyans von dem zuerst entstandenen Kupfercyanid geworden sei. Er übergoss kohlensaures Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat mit Ammoniak und darauf bis zur völligen Lösung mit Blausäure. Die farblose Lösung, welche ohne Cyanentwicklung sich bildete, wurde mit Quecksilberoxyd gekocht, bis alles $\dot{C}u$ ausgefällt war, dann abgedampft und der gelöste Rückstand mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das abgedampfte Filtrat gab Krystalle von oxalsaurem Harnstoff und Harnstoff. Die Entstehung des letzteren, oder was dasselbe ist, des $N\dot{H}_3\dot{C}y$, setzt natürlich auch die Bildung von HCy voraus und diese mag theilweis oder ganz in $N\dot{H}_4\bar{F}$ zerlegt sein. Jedenfalls muss dieser Process die Genauigkeit der Titrirmethode Mohr's beeinträchtigen. Liebig hat sich durch directe Versuche überzeugt, dass für eine und dieselbe Menge Blausäure die Quantität der verbrauchten Kupferlösung schwankte je nach der Menge und Concentration des Ammoniaks. Wurden die Zahlen dieser Methode mit der Liebig's durch $\dot{A}g\dddot{N}$ verglichen, so fielen erstere immer etwas zu gross aus. Nur in den Fällen, wo die Concentration richtig getroffen ist und wo das freie Cyan gerade auf in Oxalsäure und die Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak zerfallen, ist die Titrirmethode mit Kupferoxyd geeignet, eben so genaue Resultate zu liefern, als die Methode mit Silberlösung. Die Ameisensäure hat Liebig niemals als Produkt bei der vorher angeführten Zersetzung wahrgenommen.

LXI.

Ueber die wechselseitige Zersetzung von Salzen, so wie über die Wirkung der Glucose auf Kupfersalze bei Gegenwart von essigsauren Salzen.

Von

Alvaro Reynoso.

(Compt. rend. t. XLI, (No. 7.) 1855. pag. 278.)

Die Erscheinungen, welche bei Mischung zweier löslicher Salze eintreten, im Falle dabei kein unlösliches Produkt entsteht, sind noch sehr wenig gekannt. Es ist sehr schwer, die wahre Zusammensetzung der Salzlösung festzustellen, da meistentheils zwischen den Bestandtheilen keine sichtbare Reaction stattfindet. Nach der Ansicht einiger Chemiker entstehen bei der Mischung zweier löslicher Salze 4 lösliche Salze in der Flüssigkeit, die mit einander gemengt bleiben. Nach der Ansicht anderer bleiben die 2 Salze in der Flüssigkeit nur mechanisch gemengt in derselben. Andere endlich nehmen nur eine vollständige Doppel-Zersetzung an, welche nicht immer erfolgt.

Ich glaube, dass die Bildung der 4 Salze nur insofern stattfindet, als die Bildung der neuen Salze dadurch, dass sie die Bedingungen der Reaction ändert, die Fortsetzung derselben verhindert. Wenn dagegen die Bildung der neuen Verbindungen die Bedingungen der Reaction nicht ändert und sie von Anfang bis zu Ende dieselben bleiben, so ist kein Grund abzusehen, warum dieselbe sich nicht fortsetzen und vollständig erfolgen sollte, so dass 2 neue Salze entstehen.

Man hat beim Studium dieser Frage oft gewisse Umstände vernachlässigt, welche in das zu wünschende Resultat unerwartete Störungen bringen können. So hat man z. B. ungleich gesättigte Salzlösungen angewendet

und den relativen Grad der Löslichkeit der gemischten Salze nicht genau voraus bestimmt. Hätte man auch selbst die Löslichkeit jedes einzelnen Salzes gekannt, so würde auch dies nicht genügt haben, das Resultat vorherzusehen, da man nicht weiss, ob diese Löslichkeit sich nicht im Momente der Mischung ändert. So weiss man z. B., dass eine gesättigte Lösung eines Salzes noch eine gewisse Menge eines anderen Salzes auflösen kann. Die Wirkung desselben kann fast immer, wie Margueritte gezeigt hat, durch eine doppelte Zersetzung erklärt werden, welche zur Entstehung eines löslichen Salzes Veranlassung giebt. Es ist aber noch zu entscheiden, ob dieses neue Salz nicht bisweilen das schon gelöste Salz molekulär verändert und dadurch dessen Löslichkeit vergrössert. Ueberdies könnte es wohl der Fall sein, dass zwei Salze, selbst von verschiedenen Säuren, bei ihrer Lösung in Wasser sich verbinden und ein löslicheres Doppelsalz bilden.

Endlich hat man bei Beobachtung dieser Phänomene häufig weder auf die relative Menge der gemischten Salze, noch auf die Temperatur, bei welcher man dieselben gemischt hat, Rücksicht genommen.

Dumas sagt von diesen Erscheinungen, sie seien so complicirt, dass man nicht hoffen könne, ihre Gesetze zu entdecken, ohne Zuflucht zu directen Versuchen zu nehmen.

Die von mir erhaltenen Reactionen lassen auf die Existenz eines neuen Salzes in der Flüssigkeit schliessen, zufolge der entschiedenen chemischen Eigenschaften, welche den ursprünglichen Salzen nicht zukommen. In vielen Fällen ist diese Methode nicht vorwurfsfrei, denn man könnte das Endresultat der Reaction durch den hinzukommenden Körper erklären, um durch seine chemische Wirkung die Bildung der Verbindung, welche man zu entdecken wünscht, zu beweisen.

In der That, dieser Körper entfernt das Salz, welches bei der Reaction gebildet worden ist, indem er dasselbe zersetzt; worauf die Umstände dieselben sind, wie in dem Falle, wo sich das Salz, vermöge seiner Unlöslichkeit, abscheidet.

Schwefelsaures Kupferoxyd. Es ist bekannt, dass durch langes Kochen einer Kupfervitriollösung mit Glucose metallisches Kupfer ausgeschieden wird. Mischt man das schwefelsaure Kupferoxyd mit den essigsauren Verbindungen von Natron, Kali, Kalk, Magnesia, Zink, Kobalt, Nickel oder Mangan und kocht mit Glucose, so erhält man sogleich einen Niederschlag von Kupferoxydul. Diese Reaction beweist, dass sich das schwefelsaure Kupferoxyd in Berührung mit einer der angegebenen essigsauren Verbindungen in essigsaures Kupferoxyd umsetzt, das durch die Glucose reducirt wird.

Salpetersaures Kupferoxyd. Wird eine Auflösung dieses Salzes mit der essigsauren Verbindung von Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Mangan, Zink, Cadmium, Strontian, Nickel, Kobalt oder Blei gemischt und mit Glucose gekocht, so entsteht ebenfalls ein Niederschlag von Kupferoxydul. Obwohl sich auch beim Kochen der reinen salpetersauren Kupferoxydlösung mit Glucose derselbe Niederschlag bildet, wird man dennoch kein Bedenken tragen, auch hier die Bildung von essigsaurem Kupferoxyd durch doppelte Zersetzung anzunehmen. Denn in diesem Falle findet die Reduction im Momente des Aufkochens statt, während beim Kochen des salpetersauren Kupferoxyds mit Glucose die Reaction erst nach sehr langer Zeit eintritt.

Kupferchlorid. Mischt man eine concentrirte Kupferchloridlösung mit einem Ueberschusse gleichfalls sehr concentrirter Lösung von essigsaurem Natron, so krystallisirt sofort essigsaures Kupferoxyd. Man könnte glauben, dass beim Sieden das essigsaure Kupferoxyd im Gemenge bleiben müsste, während der Versuch beweist, dass bei der Siedehitze das Gemenge aus Kupferchlorid und essigsaurem Natron besteht, so dass die Wärme eine umgekehrte Wirkung von der der gewöhnlichen Temperatur hervorbringt. Um dies Phänomen gut beobachten zu können, hat man gewisse Vorsichtsmassregeln zu beachten. Wenn man überschüssiges Kupferchlorid mit essigsaurem Natron mischt, so bildet sich vorzüglich beim Sieden ein Niederschlag, welcher die Wirkung der Glucose auf die Mischung verhindert. Derselbe Niederschlag entsteht,

wenn man Kupferchlorid mit der essigsauren Verbindung von Kali, Magnesia, Mangan, Zink, Cadmium, Strontian, Kobalt oder Nickel mischt. Er entsteht ferner auch, wenn man essigsaures Kupferoxyd mit überschüssigem Kupferchlorid kocht, oder endlich beim Zusammenbringen von Chlornatrium und essigsaurem Kupferoxyd.

Bringt man zu einer concentrirten Kupferchloridlösung einen Ueberschuss einer sehr concentrirten Lösung von essigsaurem Natron, versetzt die Flüssigkeit mit Glucose und lässt sie kochen, so bildet sich Kupferchlorür, dessen Vorhandensein mehr oder weniger markirt ist, je nach der Quantität des Acetats. Ist letzteres nicht in sehr grossem Ueberschuss vorhanden, so fällt das entstandene Chlorür zu Boden, während die Flüssigkeit farblos wird. Ist dagegen das essigsaure Natron in sehr grossem Ueberschuss vorhanden, so wird das entstandene Kupferchlorür in dem Masse, wie es entsteht, durch dieses Reagens zersetzt, während Kupferoxydul als Endprodukt auftritt.

Lässt man das essigsaure Kupferoxyd mit einem Ueberschuss der Glucose auch noch so lange kochen, so ist die Fällung des Kupfers nie vollständig, es bleibt lange in der Flüssigkeit suspendirt. Soll das Kupfer vollständig ausgeschieden werden, so muss der Flüssigkeit zuvor ein grosser Ueberschuss von essigsaurem Kali oder Natron zugesetzt werden. Dies erklärt, warum die Fällung des Kupfers bei Anwendung der schwefelsauren oder salpetersauren Verbindung und eines grossen Ueberschusses der essigsauren Verbindung des Kalis oder Natrons beim Kochen mit Glucose eine vollständige ist.

Schwefelsaures und salpetersaures Eisenoxyd. Das essigsaure Kupferoxyd verliert durch Zusammenbringen mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Eisenoxyd die Eigenschaft, durch Glucose reducirt zu werden. Diese Eigenschaft so wie die charakteristische Farbe des essigsauren Eisenoxyds, welche im Momente der Mischung entsteht, beweisen, dass das essigsaure Kupferoxyd durch Eisensalze zersetzt wird.

Bringt man Lösungen von essigsaurem Natron und ıwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd zusam- ɜn, so erscheinen als bald Krystalle von essigsaurem ıpferoxyd.

LXII.

Notizen.

1) *Analyse der Lüneburger Infusorienerde.*

Das Lager der Lüneburger Infusorienerde besteht nach . Wicke (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCV, 292) aus zwei :hichten. Die obere ist 10—18 F. dick, hell, trocken, st weiss, die untere 10 F. dick, bräunlich grau. Die ıere Schicht wird von einer 1—2 F. dicken Humusdecke ıerlagert und nimmt vielleicht eine Fläche von 1000 orgen ein.

Die untere Schicht ist mit vielen Wurzelfasern und ıgetabilischen Resten untermengt, giebt aber nach dem lühen eine farblose Kieselsäure, während letztere aus ɜr obern Schicht nach dem Glühen röthlich gefärbt ist.

Die Analyse der obern Schicht gab folgende Zusam- ensetzung:

Wasser	8,431
Organ. Substanz	2,279
Kieselerde	87,859
$\dot{C}a\ \ddot{C}$	0,750
$\dddot{\bar{F}}e$	0,731
$\dddot{\bar{A}}l$	0,132
	100,182

Die untere Schicht war so zusammengesetzt (Ann. d. hem. u. Pharm. XCVI, 128):

Organ. Substanz u. Wasser	24,43
$\dddot{S}i$	74,48
$\dddot{\bar{F}}e$	0,39
$\dot{C}a\ \ddot{C}$	0,34
	90,64

---

2) *Ueber eine Entwicklung von Kohlenwasserstoffgas im Arvethal.*

Von Frezin.

(*Compt. rend. t. XLI. (No. 10.) 1855, p. 410.)*

In der Gemeinde von Châtillon (Savoyen) im Arvethal, welches Genf vom Montblanc und den angrenzenden Gletschern trennt und auf der Strasse, welche nach Chamouny führt, strömt auf einer grossen Strecke Gas aus, welches entzündet werden kann. Man glaubte darin ein Anzeichen für das Vorhandensein eines Steinkohlenlagers zu sehen, und die Besitzer haben einen Schacht abgeteuft, um das Lager aufzufinden. Dabei fanden sie in 20 Metres Tiefe, dass ein brennender Spahn gewissen Oeffnungen des Schachtes genähert, das ausströmende Gas entzündet, so dass das Innere des Schachtes ganz mit Flammen erfüllt ist. Derselbe Versuch wurde in Gegenwart des Verf. ausgeführt, wobei leider der Herabgestiegene beschädigt wurde. Er wurde zur Verpflegung in ein benachbartes Haus gebracht, in welchem ich neue Beobachtungen zu machen Gelegenheit hatte. In dem Boden des Zimmers war ein Loch gebohrt, aus welchem das Leuchtgas ausströmte und nach Belieben entzündet werden konnte. Die Bewohner dieses Hauses benutzen dieses natürliche Leuchtgas zur Ersetzung der gewöhnlichen Leuchtmittel.

---

3) *Ueber natürlich vorkommendes Aluminium* (?)

giebt Stocker (*Compt. rend. t. XLI*, 1855, (*No.* 10) *pag.* 412) die kurze Notiz, dass er glimmerartige Blättchen in einer Thonformation bei Saint-Austel in Cornwallis gefunden hat, welche er für Aluminium hält.

4) *Analyse des gelben Apatits von Miask.*

Der von G. Rose in seiner Reise nach dem Ural beschriebene Apatit mit abgerundeten Kanten und gelber Farbe, durchsichtig, rissig und voller Sprünge hat G. v. Rath (Poggend. Ann. XCVI, 331. 1855. No. 10) analysirt. Das Resultat ist folgende Zusammensetzung für 100 Th.:

$\dot{Ca}$	55,17
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	42,08
$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{F}e}$	0,17
Wasser u. organ. Subst.	0,16
	97,58

Der Verlust, 3,97 p. C., fällt auf das Fluor. Berechnet man auf 42,08 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ die dazu gehörige Menge $\dot{Ca}$ zu $\dot{Ca}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$, so ergiebt sich 49,75 $\dot{Ca}$; also bleiben 5,42 $\dot{Ca}$ für das Fluor, das stimmt ungefähr mit CaF überein. Der fragliche Apatit **enthält also kein Chlor, sondern nur Fluorcalcium neben phosphorsaurem Kalk.**

Die gelbe Farbe verdankt das Mineral einer organischen Substanz, denn es verliert dieselbe beim Glühen und wird wasserhell. Das spec. Gewicht war = 3,234.

---

5) *Analyse des Lunnit von Cornwall.*

Aus welcher der Cornwaller Gruben dieses Mineral stamme, ist ungewiss. Dr. Greg sandte es an Dr. Heddle und dieser fand folgende procentige Zusammensetzung (Philos. Mag. X. No. 63, p. 39):

$\dot{Cu}$	68,13
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	22,73
$\dot{H}$	8,51
$\dddot{Si}$	0,48
	99,85

Das Exemplar bestand aus zusammengehäuften kleinen Kugeln mit strahliger Structur. Spec. Gewicht 4,25, aber nicht ganz zuverlässig, da das Stück kleine Quarzkrystalle enthielt.

---

6) *Fluor im Kalkspath und Arragonit.*

Einen Arragonit von unbekanntem Fundort, 2,83 spec. Gewicht und dünnstängliger Structur aus der Sammlung der Freiberger Akademie, hat Dr. G. Jenzsch (Pogg. Ann. XCVI, 145) untersucht und in 100 Th. gefunden:

$\ddot{C}$	40,79
$\dddot{S}$	0,51
$\ddot{\dddot{P}}$	0,57
F	nicht ermittelt
$\dot{C}a$	54,53
$\dot{S}r$	0,19
$\dot{M}g$	0,23
$\dot{K}$	0,43
$\dot{N}a$	0,34
$\dot{H}$	2,26

Da die Basen nicht vollständig durch die gefundenen Säuren gesättigt werden, so muss ein Theil derselben, wahrscheinlich Kalk, an Fluor gebunden sein, und man kann daher die Bestandtheile so combiniren:

$\dot{C}a\ddot{C}$	91,17
$\dot{S}r\ddot{C}$	0,27
$\dot{M}g\ddot{C}$	0,48
$\dot{K}\ddot{C}$	0,62
$\dot{N}a\ddot{C}$	0,59
CaF	3,27
$\dot{C}a_3 c\ddot{\dddot{P}}$	1,24
$\dot{C}a\dddot{S}$	0,86
$\dot{H}$	2,26

In einem ähnlichen Mineral, welches auf dem Berliner Mineraliencabinet als Arragonit von Volterra gilt, waren ebenfalls nicht geringe Mengen von Fluor, Phosphorsäure und Schwefelsäure nachweisbar.

Der das Rothzinkerz begleitende Kalkspath von New-Jersey von 2,81—2,817 spec. Gewicht, welcher heftig decrepitirt und meist Parthien Rothzinkerz und Franklinit enthält, bestand in 100 Th. aus:

$\dot{\mathrm{Zn}}$	0,38
$\dot{\mathrm{Fe}}$	0 38
$\dot{\mathrm{Mg}}$	0,92
$\dot{\mathrm{Mn}}$	6,83
$\dot{\mathrm{Ca}}$	48,75
$\ddot{\mathrm{C}}$	40,77
Fluor nicht ermittelt	
$\dddot{\mathrm{S}}$	Spur
$\dot{\mathrm{H}}$	0,32

oder:

$\dot{\mathrm{Ca}}\ddot{\mathrm{C}}$	79,96
$\dot{\mathrm{Zn}}\ddot{\mathrm{C}}$	0,58
$\dot{\mathrm{Fe}}\ddot{\mathrm{C}}$	0,60
$\dot{\mathrm{Mg}}\ddot{\mathrm{C}}$	1,94
$\dot{\mathrm{Mn}}\ddot{\mathrm{C}}$	11,09
CaF	5,35
$\dot{\mathrm{H}}$	0,32
	99,84

Die Härte dieses Kalkspaths ist 4,5 (nach 12theiliger Scala). Der Winkel des Rhomboëders = 104° 57,5'. Dieser verhältnissmässig wenig stumpfe Winkel bei so hohem Gehalt an $\dot{\mathrm{Mn}}$ veranlasst den Verf. zu der Bemerkung, dass wohl der Fluorcalciumgehalt desselben die Ursache davon sein möge, denn er nimmt an, dass das CaF in chemischer Verbindung, nicht blos im Gemenge mit dem $\dot{\mathrm{Ca}}\ddot{\mathrm{C}}$ sei.

Ausserdem hat der Verf. noch in den Kalkspathen und Arragoniten folgender Fundorte Fluorgehalt nachgewiesen: Kalkspath von Brienz, Himmelsfürstgrube bei Freiberg, Abendröthegrube bei Andreasberg, Kupferberg in Schlesien, Adelsberger Grotte, Grube junge hohe Birke bei Freiberg, Sala in Schweden, Arendal, Sangerhausen in Thüringen; Arragonit von Volterra, Herschina in Böhmen, Zmejewskoi in Russland, Alston und dem Windschachte bei Schemnitz.

---

7) *Einige Nickelerze vom oberen See.*

Auf der Tafel Michipicoten im oberen See findet sich neben dem Kupfernickel (Ni_2As) ein zinnweisses, oft angelaufenes Mineral, welches Domeykit, Cu_6As, zu sein scheint. Ein Begleiter dieser beiden ist ein erdiges, gelblich-olivengrünes Mineral mit muschligem Bruch, durchscheinend an den Ecken und von einer Härte = 2, welches in Wasser gelegt zu Stücken zerfällt. Es ist ein wasserhaltiges Silicat von Nickeloxydul, analog dem Nickelgymnit Genth's, aber weniger Magnesia und etwas Thonerde enthaltend. Nach einer Analyse Bonner's besteht es aus:

$\dddot{Si}$	33,60	
$\dot{Ni}$	30,30	(mit etwas $\dot{Co}$)
$\dot{Mg}$	3,55	
$\dot{Ca}$	4,09	
$\dddot{Al}$	8,40	
$\dddot{Fe}$	2,25	
$\dot{H}$	17,10	
	99,39	

Dieses Mineral ist das Ganggestein des gediegenen Silbers und Kupfers und soll in beträchtlichen Mengen auftreten.

---

8) *Der Tafelspath aus den Morne-Gebirgen*

besteht nach F. Heddle (Philos. Magaz. IX. No. 61, p. 452) in 100 Theilen aus:

$\dddot{Si}$	61,360	50,434
$\dddot{Fe}$	0,980	0,840
$\dot{Ca}$	42,500	43,920
$\dot{Mg}$	0,484	0,396
$\dot{H}$	1,480	1,360
$\ddot{C}$	—	2,371

Vor dem Löthrohr zeigt er vorübergehend Reaction auf Natron; er enthält ohne Zweifel etwas kohlensauren *Kalk* beigemengt.

Dieses Mineral hat viel Aehnlichkeit mit dem Pektolith von der Ayrshire-Küste.

Da sich beim Zusammenschmelzen von Kalk und Kieselerde in Tiegeln Tafelspath bildet, so ist es wahrscheinlich, dass das in der Natur vorkommende Mineral auf ähnliche Art entstanden sei.

---

9) *Herrerit, identisch mit Smithsonit.*

Das apfelgrüne Mineral von Albarradon in Mexico, welches nach Herrera Tellur, Nickeloxydul und Kohlensäure, nach del Rio kohlensaures Zinkoxyd nebst etwas Nickel- und Kobaltoxydul enthalten sollte, ist nach F. A. Genth (Sillim. Journ. XX. No. 58, p. 118) nichts anderes als ein kupferhaltiger Smithsonit (Galmei oder Zinkspath). Die Analyse ergab als Resultat in 100 Theilen:

$\dot{Zn}$	60,76
$\dot{Cu}$	2,20
$\dot{Mn}$	0,93
$\dot{Ca}$	0,83
$\dot{Mg}$	0,14

entsprechend:

$\dot{Zn}\ddot{C}$	93,74
$\dot{Cu}\ddot{C}$	3,42
$\dot{Mn}\ddot{C}$	1,50
$\dot{Mg}\ddot{C}$	0,29
$\dot{Ca}\ddot{C}$	1,48

Keine Spur von Tellur, Kobalt oder Nickel war darin zu entdecken. Das untersuchte Exemplar hat der Verf. von Herrn Dr. J. L. Levonte erhalten.

---

10) *Analyse des Idokras.*

Das von J. W. Mallet (Sillim. Journ. XX. No. 58, pag. 85) untersuchte Exemplar Idokras hatte sich unter andern Mineralien von der Ducktown - Kupfergrube in dünnen blättrigen Krystallen, eingewachsen in Kupfer- und

Eisenkies, gefunden. Die Krystalle waren längs gestreift und nicht wohl messbar, fast farblos, nur wenig ins Bräunliche oder Gelblichgrüne stechend, halbdurchsichtig, von 6,5 Härte und 3,359 spec. Gewicht.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat für 100 Th.:

$\dddot{Si}$	38,32
$\dddot{Al}$	25,68
$\dot{Fe}$	8,13
$\dot{Ca}$	25,39
$\dot{Mg}$	0,36
Kupferkies	1,91
	99,79

Als Kupferkies ist die gefundene Menge Kupfer und ein entsprechender Theil des Eisens berechnet. Aber es ist möglich, dass das Kupfer und das Eisen als Bestandtheile des Idokrases zu den Basen $\dot{R}$ gehören, denn an diesen ist etwas Mangel, an der Thonerde dagegen Ueberschuss, wenn man die obigen Zahlen mit denen für die Formel $\dot{R}_3\dddot{Si}+\dddot{Al}\dddot{Si}$ vergleicht.

---

11) *Analysen von Feldspathen.*

In Bezug auf die Untersuchung der irischen Granite zwischen Dublin und Wicklow durch Galbraith (s. dies. Journ. LXIV, 435), wonach die Feldspathe nicht Natron, sondern Kali vorwaltend enthalten, bemerkt Fr. M. Jennings (Phil. Mag. IX. No. 62, p. 511), dass die Auswahl der von Galbr. untersuchten Stücke jedenfalls nicht so getroffen sein müsse, um so viel als möglich den Charakter des Gesteins zu repräsentiren. Denn der Verf. hat durch den Geologen Walt. Wilson ein Stück Granit aus dem Dreifelsengebirge von der anscheinend verbreitetsten mittleren Zusammensetzung aussuchen und durch Hrn. Dugald Campbell analysiren lassen und diese Analyse lieferte als procentiges Resultat für den Gehalt der Alkalien:

	1.	2.
$\dot{K}$	3,23	3,02
$\dot{Na}$	3,75	3,98

also sehr abweichend von denen Galbraith's. In No. 2. war der Glimmer sorgfältig ausgesucht und von dem untersuchten Stück entfernt worden. Das spec. Gewicht des Stücks war 2,562 (also genau übereinstimmend mit dem von Galbraith analysirten Stück derselben Localität).

Worauf beruht nun die bedeutende Differenz in den Angaben der beiden Analytiker? Entweder sind die Feldspathe jenes Gebirgs wirklich von sehr abweichender Zusammensetzung oder der von Galbraith untersuchte war ganz unähnlich denen, welche die Hauptmasse des Gebirges ausmachen.

---

12) *Ueber britischen Glottalit und Zeuxit.*

Die Original-Exemplare, von denen Dr. Thomson vor mehren Jahren die genannten beiden zweifelhaften Species beschrieben, hat R. P. Greg (Philos. Mag. X. No. 64, p. 118) neuerlich näher geprüft und theilt darüber Folgendes mit:

Der Glottalit kommt krystallisirt und derb vor; letzterer ähnelt sehr dem Edingtonit, wie auch schon Dr. Heddle jüngst vermuthete (s. dies. Journ. LXV, pag. 254) dass es Edingtonit sein möchte. Die Krystalle, welche Thomson als „nahezu mit gleichseitigen Flächen entweder 4seitige Pyramiden oder reguläre Oktaëder" beschreibt, sind ohne Zweifel Chabasit. Dafür spricht der Wassergehalt von $21^1/_4$ p. C. und die Krystallform, doppelt sechsseitige Pyramiden, in welchen der Chabasit zuweilen vorkommt und dann Phakolith genannt wird.

Das von Thomson Zeuxit genannte Mineral von Huel Unity scheint nichts anderes als Turmalin zu sein. Damit stimmt sowohl sein spec. Gewicht, als auch sein Verhalten vor dem Löthrohr, und selbst die Analyse weicht nicht so sehr ab, wenn man erwägt, dass zu jener Zeit (1814) über die Zusammensetzung der Turmaline noch manche Ungewissheit herrschte.

13) *Ueber den Prosopit.*

Durch Herrn M. F. Zschau wurde G. Brush in den Besitz mehrer Prosopitkrystalle gesetzt und hat sie einer nähern Prüfung unterworfen, um zu entscheiden, ob sie eine selbstständige Mineralspecies seien (Sillim. Amerik. Journ. XX. No. 59, p. 273).

Die physikalischen Eigenschaften waren trotz der bei allen gleichen Krystallform sehr verschieden, namentlich in Bezug auf Härte, welche bis zu 4 stieg und andererseits bis zur Ritzbarkeit durch den Nagel herabstieg. Die violetten Krystalle hatten 4 Härte, spec. Gewicht = 3,177, grossen Glanz, oktaëdrische Spaltbarkeit und bestanden aus CaF mit etwas organischer Materie.

Die weniger glänzenden und weicheren Krystalle enthielten mehr oder weniger eines wasserhaltigen Thonerdesilicates und die Krystalle, die Wasser enthielten, enthielten auch Thonerde. Es war daher sehr wahrscheinlich, dass der Flussspath eine allmählige Zersetzung erleiden könne, die ihn in Kaolin überführt.

Der Verf. prüfte nun noch Flussspathe von andern Fundorten. Es ergab sich, dass der Flussspath von Zinnwald und Graupen in eine specksteinähnliche Masse übergeht und diese bestand aus wasserhaltigem Thonerdesilicat, wie der früher untersuchte Prosopit. Viele der sogenannten Specksteine mögen eine gleiche Zusammensetzung haben.

Mehre seiner Krystalle schickte der Verf. an Prof. Dana, welcher sie hemiëdrisch-trimetrisch, wie Datolith, fand, dagegen liessen sich reguläre Tetraëder und Oktaëder herausspalten, wie aus dem Flussspath. Es liegt daher vielleicht doch eine Pseudomorphosirung vor.

14) *Ein quecksilberreiches Fahlerz von Kotterbach in Ober-Ungarn.*

Dasselbe wurde von Prof. Zeuschner in Krakau an H. Rose gesendet und anscheinend von Ersterem als mit dem einen der fünf von v. Hauer analysirten Fahlerze (s. dies. Journ. LX, 55) identisch betrachtet.

Nach G. v. Rath (Poggend. Ann. XCVI, p. 322, 1855. No. 10) hat das Erz folgende Eigenschaften: das übersandte Stück stellte einen rings von verzogenen Flächen begränzten Krystall dar, welcher allenfalls die Gestalt eines Tetraëders hatte, 13 Grm. schwer und im Ganzen von 5,07, im gepulverten Zustand von 5,356 spec. Gewicht. Im Innern hatte er Höhlungen, theils mit einem schwarzen Anflug, theils mit Kupferkies überkleidet, letzterer fand sich auch äusserlich. Farbe lichtstahlgrau, Bruch uneben milde, Glanz metallisch. Im Kolben erhitzt sublimirt sich Schwefelquecksilber und der Rückstand nachher mit $\dot{Na}\ddot{C}$ geglüht, giebt kein Quecksilber mehr ab. (Anders verhielt sich das von Weidenbusch untersuchte quecksilberhaltige Fahlerz aus Tyrol.) Vor dem Löthrohr mit $\dot{Na}\ddot{C}$ erhitzt gab das Mineral sogleich Geruch nach Arsenik.

In der Kälte wird das Erz durch Chlor nicht angegriffen, beim Erwärmen jedoch; es destilliren mit den Chloriden von Schwefel-Antimon und Arsenik und Wismuth alles Quecksilber, Blei und etwas Eisen über, während Kupfer, Zink und das meiste Eisen im Destillationsgefäss zurückbleiben; dieser Rückstand war völlig in Salzsäure löslich. Das Kupfer wurde nach Rivot (s. dies. Journ. LXII, pag. 252) als Schwefelkupfer bestimmt. Von den flüchtigen Chloriden wurden Antimon und Arsenik als Schwefelmetalle in Schwefelkalium gelöst und dadurch von den Schwefelverbindungen des Quecksilbers, Wismuths und Bleis getrennt. Die Trennung des Schwefelwismuths vom Schwefelquecksilber gelang nur vollständig durch Behandlung mit reiner Salpetersäure. Die Scheidung des Antimons vom Arsenik geschah durch Oxydiren der Schwefelmetalle und Ausfällen der Arsensäure als Am-

moniak-Magnesia-Salz; das Schwefelantimon wurde in Wasserstoff geglüht und als Metall bestimmt. Das Blei wurde als schwefelsaures Salz ermittelt, der Schwefel theils als solcher, theils als $\dot{Ba}\dddot{S}$.

Folgendes ist das Resultat der Analysen, zu denen respect. 1,880, 1,791 und 2,948 Grm. genommen wurden:

	1.	2.	3.
S	22,54	22,11	22,94
Cu	35,42	34,83	35,76
Pb	(0,21)	0,21	(0,21)
Zn	0,64	0,75	0,67
Fe	0,80	0,99	0,81
Hg	17,27	(17,27)	(17,27)
Sb	18,56	19,54	19,93
Bi	0,96	0,66	(0,96)
As	3,18	3,13	2,50
	09,58	99,51	101,05

Berechnet man für $\acute{Cu}$ als $\acute{Ꞓu}$, für Pb, Zn, Fe, Hg als $\acute{R}$ und für Sb, Bi und As als $\overset{\prime\prime\prime}{Ꞧ}$ die nöthigen Mengen Schwefel, so ergiebt sich für 1. nur 21,77, für 2. 22,04, für 3. 21,97, also wirklich weniger als die Analysen lieferten, eine Thatsache, die auch H. Rose bei seinen Fahlerzanalysen fand und welche noch unerklärt bleibt. Das Gesetz H. Rose's, dass in den Fahlerzen der Schwefel der Sulphosäuren sich zu dem der Sulphobasen = 3 : 4 verhalte, bestätigt sich auch an den obigen, dass aber die Schwefelmenge der Sulfurete zu der des Subsulfurets sich = 1 : 2 verhalte, ist nicht der Fall, vielmehr = 1 : 2,5, der Verf. nimmt nämlich alles Cu als ꞒuS vorhanden an. Die Formel des obigen Fahlerzes würde sich daher so stellen:

$$\left.\begin{matrix}\acute{Hg}_4\\ \acute{Pb}_4\\ \acute{Zn}_4\\ \acute{Fe}_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Sb}\\ \overset{\prime\prime\prime}{Bi}\\ \overset{\prime\prime\prime}{As}\end{matrix} + 2{,}5\ Ꞓu\left\{\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Sb}\\ \overset{\prime\prime\prime}{Bi}\\ \overset{\prime\prime\prime}{As}\end{matrix}\right.$$

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1855.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND LXIV—LXVI.

Die römischen Zahlen bezeichnen den Band, die arabischen die Seite, das Zeichen :: bedeutet das Verhalten des angeführten Körpers zu . . . .

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.











